

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA E INGENIERÍA
QUÍMICA

Evaluación de la velocidad de lixiviación del cobre de
pinturas anti - incrustantes

TESIS

Para optar el Grado de Bachiller en Ingeniería Química

AUTOR

Eusebio Nelson Dionicio Padilla

Lima - Perú

1971

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Programa Académico de Química e Ingeniería Química



**Evaluación de la Velocidad de Lixiviación
del Cobre de Pinturas Anti - Incrustantes**

Tesis para optar el Grado de

BACHILLER EN INGENIERIA QUIMICA

Eusebio Nelson Dionicio Padilla

LIMA - PERU

1971

El presente trabajo ha
sido patrocinado por la
"OFICINA DE INVESTIGACIÓN
Y DESARROLLO" (O.I.D.)
del Ministerio de Marina.

Mi agradecimiento al
Ing. RAFAEL UGARTE V. y a
todas las personas que me
diante su colaboración hi
cieron realidad este tra-
bajo.

Mi más sincero agradecimiento al
Ing. GUILLERMO TANTALEAN VANINI,
por su asesoramiento y revisión
de la presente tesis.

DEDICADO A MIS PADRES

En tributo a sus visiones
que supieron encauzar y a
sus sacrificios para que
se cumplan mis anhelos.

S U M A R I O

<u>CAPITULO I</u>	<u>Pág.</u>
RESUMEN	1
 <u>CAPITULO II</u>	
INTRODUCCION	2
 <u>CAPITULO III</u>	
ASPECTOS TEORICOS	3
3.1. La física-química de compuestos del cobre y sus interacciones con el agua de mar	4
3.1.1. Compuestos de cobre	5
3.1.2. Equilibrios	15
3.1.3. Procesos de disolución y oxidación del cobre y óxido cuproso	18
3.1.4. La secuencia de reacciones	22
3.1.5. Cinética de disolución del óxido cu- proso	24
3.2. Mecanismo de liberación de tóxicos de las pinturas	32
3.2.1. Velocidad inicial de lixiviación ...	34
3.2.2. El área de tóxico expuesto	35
3.2.3. Velocidad de lixiviación en el esta- do estacionario	37
3.2.4. Teoría del Cálculo de los espesores de película	42

CAPITULO IV

Pág.

PARTE EXPERIMENTAL	48
4.1. Materiales, Equipos y Reactivos utilizados.	48
4.2. Método Experimental	49
4.3. Datos Experimentales	55
4.4. Cálculos.	
4.4.1. De la velocidad de lixiviación	67
4.4.2. De los espesores de película	70

CAPITULO V

DISCUSION	75
-----------------	----

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	77
--------------------------------------	----

CAPITULO VII

BIBLIOGRAFIA	79
--------------------	----

CAPITULO I

R E S U M E N

La evaluación de la velocidad de lixiviación del cobre de 10 pinturas antiincrustantes, ha sido llevado a cabo en aguas frías del mar peruano (en la rada de San Lorenzo) durante 4 meses. Los ensayos para encontrar la cantidad de cobre liberado en un tiempo dado se hizo mediante el burbujeo con aire a presión en una solución lixivante. El análisis de la solución se efectuó mediante Absorción Atómica.

De acuerdo a las pruebas efectuadas, se puede deducir que: Los antiincrustantes de matriz soluble (plástico frío) tienen mayor velocidad de lixiviación de cobre que los antiincrustantes de matriz insoluble (vinílica), por lo que las incrustancias serán prevenidas con mayor eficiencia por los antiincrustantes de matriz soluble.

Los espesores de película de pintura requeridas por los antiincrustantes de matriz soluble es del doble que los antiincrustantes de matriz insoluble.



CAPITULO II

I N T R O D U C C I O N

El presente estudio: "Evaluación de la Velocidad de Lixiviación del cobre de pinturas Anti-incrustantes", tiene por finalidad ayudar a diseñar pinturas anti-incrustantes.

La producción de este tipo de pinturas por las fábricas de pinturas nacionales; en su mayoría lo hacen mediante formulaciones importadas. Produciéndose de este modo el pago de patentes por formulaciones que muy bien se pueden evitar mediante este tipo de estudio.

Este trabajo fue llevado a cabo mediante la colaboración de las fábricas de pinturas nacionales quienes suministraron sus nuevas pinturas a ensayarse.

Un número de 10 pinturas anti-incrustantes fue sometido a prueba para determinar la velocidad a la cual el cobre es liberado de una superficie estandarizada dentro del agua de mar y encontrar el estado estacionario a la cual se mantiene la liberación de tóxico. Esta liberación no depende solamente de la solubilidad y de la velocidad de disolución de los tóxicos, sino también de la preparación de la matriz de la pintura.

Espero que el presente trabajo ayude a solucionar los problemas del diseño de pinturas anti-incrus -
tantes y los espesores óptimos de película que debe a-
plicarse a las embarcaciones marinas para que sea económico y tenga un buen tiempo de duración. Además la aplicación de esta clase de estudio se puede llevar a cabo por mutua colaboración entre las compañías nacionales de pintura y el Laboratorio del Servicio Industrial de la Marina que tiene todos los equipos necesarios para efectuar ensayos de lixiviación de pinturas anti-incrustantes.



CAPITULO III

ASPECTOS TEORICOS

Para entender el mecanismo de liberación del cobre, es necesario comprender dos aspectos:

3.1. La física - química de compuestos de co-
bre y sus interacciones con el agua de mar.

3.2. El mecanismo de liberación de Tóxicos de
pinturas.

3.1. La Física-Química de compuestos de Cobre y sus interacciones con el agua de mar.-

Para comprender los mecanismos de acción de las pinturas anti-incrustantes, es necesario un conocimiento químico de los ingredientes tóxicos y los ingredientes de la matriz; los no tóxicos pueden reaccionar con el agua de mar, pero los tóxicos son naturalmente los primeros en ser considerados.

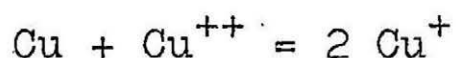
Consideraciones biológicas prueban que la toxicidad existe en la acción anti-incrustante, en el estado disuelto y que la efectividad del anti-incrustante es relacionado con la velocidad de la solución del tóxico. Los más importantes problemas en la química de los ingredientes tóxicos son aquellos concernientes a las solubilidades y procesos de disolución.

Casi todos los tóxicos de los anti-incrustantes comunes son compuestos de cobre o mercurio, siendo el óxido cuproso y cobre metálico, los más usados. Es por ellos que se trata de resumir las reacciones y solubilidades del cobre en el agua de mar y examinar en forma detallada los procesos que envuelven la disolución del óxido cuproso.

3.1.1. COMPUESTOS DE COBRE.-

a) Cobre Metálico.-

Cuando el Cobre Metálico es sumergido en una solución conteniendo iones cuprosos, Cu^+ e iones cúpricos, Cu^{++} en ausencia de oxígeno, el siguiente equilibrio es establecido en la superficie del metal:



La constante de equilibrio de esta reacción es:

$$K_C = \frac{(\text{Cu}^+)^2}{(\text{Cu}^{++})} = 0.84 \times 10^{-6} \quad \dots (1)$$

Esto significa que para todas las concentraciones mayores que 10^{-6} moles/lit. (excepto para soluciones extremadamente diluídas), el ión cúprico estará en exceso al ión cuproso en equilibrio con el cobre metálico.

En soluciones que contienen ión cloruro, la cantidad total de ión cuproso disuelto puede exceder al cúprico, produciendo la formación de complejos. Además, si el oxígeno o el aire están presentes, el ión cuproso deberá oxidarse a ión cúprico, desplazando el equilibrio y permitiendo disolver más cobre metálico.

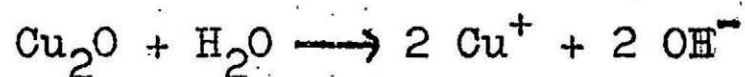
En ausencia de oxígeno, el cobre metálico no se disuelve o corroe en agua de mar, al menos que exis -

tan iones de cobre. Una corrosión que empieza en presencia de oxígeno puede continuar en su ausencia por medio de las celdas de concentración del ión del cobre, si es que las condiciones favorecieran el establecimiento de este mecanismo.

b) Oxido Cuproso. -

El equilibrio entre el óxido cuproso y el agua de mar puede ser establecido solamente en ausencia de oxígeno, desde que el ión cuproso en soluciones es rápidamente oxidado. La solubilidad del óxido cuproso en agua de mar libre de oxígeno, ha sido calculado de los datos termodinámicos de la literatura. Los resultados experimentales prueban estos cálculos.

El óxido cuproso se disuelve en agua en ausencia de aire, para formar iones cuprosos, tal como sigue:



El producto de solubilidad será:

$$K_{ps} = (\text{Cu}^+) (\text{OH}^-) = 1.2 \times 10^{-15} \text{ (Dado por Latimer)...(A)}$$

El producto iónico del agua es:

$$K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-14} \text{(B)}$$

Reemplazando los (OH^-) de (B) en (A) y efectuando operaciones se tiene:

$$(\text{Cu}^+) = 0.12 (\text{H}^+)$$

El coeficiente medio de la actividad del ión cuproso en agua de mar a una concentración del ión cloruro de 0.48 es 0.67 (Dado por Latimer). Por lo tanto la actividad del ión cuproso en agua de mar será:

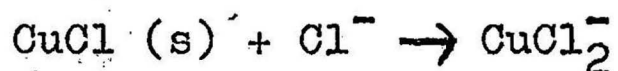
$$[\text{Cu}^+] = \frac{0.12}{0.67} (\text{H}^+) = 0.18 (\text{H}^+)$$

$$[\text{Cu}^+] = 0.18 (\text{H}^+) \dots\dots\dots (2)$$

A un promedio de pH de agua de mar 8.1, la actividad del ión hidrógeno es 8.0×10^{-9} moles/lit y la máxima concentración de iones cuprosos en el equilibrio con el óxido cuproso es de 1.5×10^{-9} moles/lit.

La solubilidad del ión cuproso en agua de mar es más grande que esto debido, a la formación de iones complejos, tales como: CuCl_2^- y CuCl_3^- .

$$K_{ps} = (\text{Cu}^+) (\text{Cl}^-) = 1.85 \times 10^{-7} \quad (\text{Calculado por Latimer})$$



$$K_c = \frac{(\text{CuCl}_2^-)}{(\text{Cl}^-)} = 0.066 \quad (\text{dado por Noyes y Ming Chow})$$

$$\text{Combinando se tiene: } \frac{(\text{CuCl}_2^-)}{(\text{Cu}^+) (\text{Cl}^-)^2} = 3.4 \times 10^5$$

El correspondiente valor de la constante de equilibrio del ión complejo CuCl_3^- fue determinado por V. Náray - Szabó y Szabó:

$$\frac{(\text{CuCl}_3^-)}{(\text{Cu}^+) (\text{Cl}^-)^3} = 6.9 \times 10^5$$

Para determinar la concentración de saturación de los complejos en agua de mar, las actividades deben ser reemplazadas por las concentraciones y coeficientes de actividades en esas ecuaciones.

Se sabe: $a_i = \gamma_i C_i$

donde:

a_i = Actividad iónica: moles/lit.

γ = Coeficiente de actividad iónica.

C_i = Concentración moles/lit.

Desde que el principal catión es el Sodio, esto es equivalente a escribir:

$$\frac{[\text{CuCl}_2^-] \gamma^2 \text{Na} (\text{CuCl}_2)}{[\text{Cu}^+] [\text{Cl}^-]^2 \gamma^2 \text{CuCl} \gamma^2 \text{NaCl}} = 3.4 \times 10^5$$

y

$$\frac{[\text{CuCl}_3^-] \gamma^2 \text{Na}_2 (\text{CuCl}_3)}{[\text{Cu}^+] [\text{Cl}^-]^3 \gamma^2 \text{CuCl} \gamma^4 \text{NaCl}} = 6.9 \times 10^5$$

A la concentración de ión cloruro de 0.48M, $\gamma = 0.67$.

Reemplazando y efectuando operaciones se tiene:

$$\begin{aligned} \left[\text{CuCl}^{-}_2 \right] / \left[\text{Cu}^{+} \right] &= 0.36 \times 10^5 \\ \left[\text{CuCl}^{-}_3 \right] / \left[\text{Cu}^{+} \right] &= 0.23 \times 10^5 \\ \left[\text{Cu}^{\text{I}} \right] &= \left[\text{CuCl}^{-}_2 \right] + \left[\text{CuCl}^{-}_3 \right] = 0.59 \times 10^5 \left[\text{Cu}^{+} \right] \end{aligned}$$

Este valor combinado con la ecuación (2), da como resultado:

$$\left[\text{Cu}^{\text{I}} \right] = 1.06 \times 10^4 \text{ (H}^{+}\text{)} \dots\dots\dots (3)$$

El aumento de la solubilidad del óxido cuproso, por efecto de los complejos de Amonio, es insignificante en el agua de mar, comparado con los complejos de Cloruros.

Las constantes de los complejos $\text{Cu (NH}_3\text{)}^{+}$ y $\text{Cu (NH}_3\text{)}_2^{+}$ fueron determinados por Stackelberg y Freyhold.

$$(\text{Cu (NH}_3\text{)}^{+}) / (\text{Cu}^{+}) (\text{NH}_3) = 0.86 \times 10^6$$

$$(\text{Cu (NH}_3\text{)}_2^{+}) / (\text{Cu}^{+}) (\text{NH}_3)^2 = 0.74 \times 10^{11}$$

En agua de mar, la concentración de amonio está normalmente por debajo de 10^{-5} moles/lit. Tomando este valor como un máximo, se tiene:

$$(\text{Cu}(\text{NH}_3)^+) / (\text{Cu}^+) = 8.6$$

$$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+) / (\text{Cu}^+) = 7.4$$

La existencia de complejos de Amonio Cuprosos cercano a 10 veces la concentración del ión cuproso es despreciable comparado con la existencia de complejos de cloro cercano a 10^5 veces la concentración del ión cuproso.

De la ecuación (3) la concentración de cobre cuproso a un pH de 8.1 es 0.84×10^{-4} moles/lt. ó 5.4 ug de cobre /c.c.

Esta solubilidad calculada del óxido cuproso en agua de mar, puede ser comparada con medidas experimentales de Woods Hole Investigación, en la Fig. 1 a un pH de 8.1 la solubilidad del óxido cuproso es 0.86×10^{-4} moles/lt. ó 5.4 ug de cobre /c.c., es decir, casi igual al calculado.

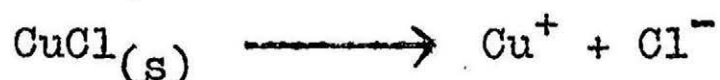
Luego:
$$\left[\text{Cu}^{\text{I}} \right] = 1.08 \times 10^{-4} (\text{H}^+)$$

ó

$$\log \left[\text{Cu}^{\text{I}} \right] = 4.03 - \text{pH} \quad \dots\dots (4)$$

c) Cloruro Cuproso. -

La solubilidad del Cloruro Cuproso en agua de mar, libre de oxígeno puede ser calculada de los datos termodinámicos:



$$K_{ps} = (\text{Cu}^+) (\text{Cl}^-) = 1.85 \times 10^{-7}$$

Reemplazando las actividades por las concentraciones se tiene:

$$[\text{Cu}^+] [\text{Cl}^-] \gamma^2 = 1.85 \times 10^{-7}$$

$$\gamma = 0.67$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.48 \text{ M}$$

Reemplazando estos valores se tiene:

$$[\text{Cu}^+] = 8.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Luego la concentración total de $[\text{Cu}^{\text{I}}]$ será:

$$[\text{Cu}^{\text{I}}] = 0.59 \times 10^5 [\text{Cu}^+]$$

$$[\text{Cu}^{\text{I}}] = 0.59 \times 10^5 \times 8.6 \times 10^{-7} = 5.1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

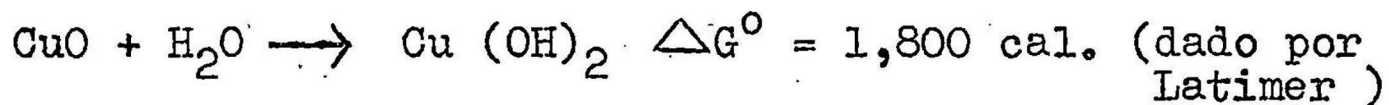
6. $3,245 \text{ ug Cu/c.c.}$

No hay todavía mediciones experimentales realizadas, con las cuales este dato puede ser comparado. Sin embargo, es claro que la solubilidad del Cloruro Cuproso deberá ser mucho mayor que el óxido cuproso.

d) Oxido e Hidróxido Cúprico.—

La solubilidad del óxido e hidróxido cúprico puede ser calculada de la siguiente forma:

$$\text{pH} = 8.1$$



$$K_{ps} = (\text{Cu}^{++}) (\text{OH}^-)^2 = 5.6 \times 10^{-20} \text{ en equilibrio con el } \text{Cu}(\text{OH})_2$$

$$\text{y } K_{ps} = (\text{Cu}^{++}) (\text{OH}^-)^2 \text{ en equilibrio con el CuO}$$

$$(\text{Cu}^{++}) (\text{OH}^-)^2 = 0.37 \times 10^{-20}$$

$$K_w = (\text{H}^+) (\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Reemplazando (OH^-) se tiene:

1. Para la solubilidad del hidróxido cúprico:

$$(\text{Cu}^{++}) = 5.6 \times 10^8 (\text{H}^+)^2 \dots\dots\dots (a)$$

2. Para la solubilidad del óxido cúprico:

$$(\text{Cu}^{++}) = 0.37 \times 10^8 (\text{H}^+)^2 \dots\dots\dots (b)$$

Tomando: $\gamma = 0.17$ (para un ión divalente en agua de mar) dado por McDowell y Johnston.

Expresando las ecuaciones (a) y (b) en concentraciones, se tiene:

$$[\text{Cu}^{++}] = 33 \times 10^8 (\text{H}^+)^2 \dots\dots\dots (a')$$

$$[\text{Cu}^{++}] = 2.2 \times 10^8 (\text{H}^+)^2 \dots\dots\dots (b')$$

A un pH de 8.1, esto es 2.1×10^{-7} moles/lt. para el hidróxido y 1.4×10^{-8} moles/lt. para el óxido.

Los complejos de Amonio desempeñan un papel pequeño en el incremento de la solubilidad del cobre cúprico y el cuproso en el agua de mar. Stackelberg y Greyhold dan las constantes de asociación de los dos primeros complejos cúpricos:

$$(\text{Cu}(\text{NH}_3)^{++}) / (\text{Cu}^{++})(\text{NH}_3) = 0.2 \times 10^5$$

$$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}) / (\text{Cu}^{++})(\text{NH}_3)^2 = 0.95 \times 10^8$$

Tomando la concentración de amonio en agua de mar como 10^{-5} M. como antes, tenemos:

$$(\text{Cu}(\text{NH}_3)^{++}) / (\text{Cu}^{++}) = 0.2$$

$$(\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{++}) / (\text{Cu}^{++}) = 0.001$$

Los complejos de amonio son así capaces de incrementar la solubilidad del cobre cúprico en agua de mar en un 20%.

e) Carbonato Cúprico Básico.-

La solubilidad del carbonato cúprico básico en agua de mar puede ser calculada de los datos termodinámicos.

nicos:

$$K_{ps} = (Cu^{++}) (CO_3^{=}) = 2.36 \times 10^{-10}$$

Moberg y ~~col~~. da la concentración del ión Carbonato a un pH de 8.2 en agua de mar.

$$[CO_3^{=}] = 0.24 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

$$\gamma = 0.015$$

$$(CO_3^{=}) = 0.36 \times 10^{-5}$$

reemplazando en el producto de solubilidad:

$$(Cu^{++}) = 6.55 \times 10^{-5}$$

tomando:

$$\gamma = 0.17$$

$$[Cu^{++}] = 3.9 \times 10^{-4} \text{ M. } \text{ó} \text{ } 25 \text{ ug Cu/c.c.}$$

Esto no es por supuesto, aplicado al carbonato cúprico básico, ya que es mucho menor en el agua de mar.

Cuando el óxido cuproso ó el cobre metálico se disuelve en agua de mar, en presencia de un adecuado su ministro de oxígeno, el producto final de la reacción es un precipitado azulado-verdoso consistiendo de Carbo nato cúprico, hidróxido y cloruro en proporciones varia bles.

Un gran número de determinaciones experimenta - les de Woods Hole han dado valores cercanos entre 0.3 y 0.7 ug cobre/c.c., Harvey da un valor de 0.18 ug/c.c.

La composición y solubilidad se refieren solamente a agua de mar, cuyo pH es cercano a 8.1.

Las solubilidades de productos de corrosión de cobre, formadas bajo otras condiciones de pH y equilibrio con agua de mar a los correspondientes valores de pH, son plotados contra el pH en la Fig. 2. Esta función complicada indica que las fases diferentes de sólidos son precipitadas bajo condiciones diferentes.

La solubilidad del Carbonato Cúprico básico decrece con el tiempo con el agua de mar. Una muestra que estuvo durante un año fue hallada con una solubilidad no menor de 0.1 ug de Cu/c.c. conteniendo 58% de Cu y 14% de Cl^- cercano a los valores del atacamita (oxicloruro cúprico, $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$, 57% Cu y 16% Cl). Esto sugiere una lenta conversión de un menor precipitado soluble, el cual puede ser el oxicloruro. Rooksby y Chirnside han identificado al atacamita por el espectroscopio de rayos X en la corrosión de productos de cobre, después de 3 semanas de inmersión en agua de mar.

3.1.2. EQUILIBRIOS.-

1. Equilibrio con Citrato.-

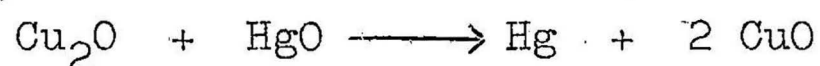
En presencia del ión Citrato, la solubilidad del Cobre Cúprico en el agua de mar es enormemente incre

mentada, debido a la formación de un ión complejo muy estable. El Citrato de Sodio Cúprico (una sal cristalina, cuyo contenido de cobre corresponde a la fórmula: $\text{Na Cu C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), tiene una solubilidad en agua de mar, mínimo de 176,000 ug de Cu/c.c., lo cual es un material conveniente para estudios biológicos que puede requerir las concentraciones de cobre, excediendo a la solubilidad del Carbonato Cúprico básico.

2. Equilibrio con Mercurio, Zinc y Fierro.-

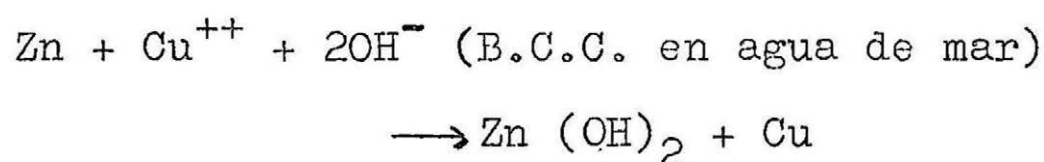
Las reacciones que pueden provocar otros metales o compuestos presentes en el sistema (estos son: óxido mercúrico usado frecuentemente como tóxico adicional, zinc metálico, usado como un pigmento en algunas pinturas y fierro metálico como el substrato) con el cobre u óxido cuproso, pueden calcularse a partir de los datos termodinámicos, prediciéndose que ciertas reacciones tenderían a reaccionar espontáneamente.

A. El óxido cuproso tiende a reaccionar con el óxido mercurioso para formar mercurio metálico y óxido cúprico.

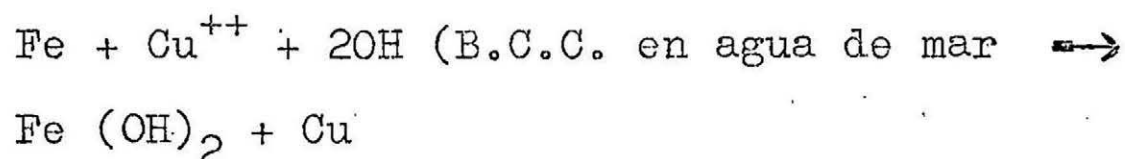


Así, ambos tóxicos son convertidos a formas menos solubles.

B. El zinc tiende a reaccionar con el óxido cuproso, con el ión cúprico y óxido cuproso en equilibrio con el carbonato cúprico básico (B.C.C.) para formar el hidróxido de zinc y cobre metálico.



C. El fierro metálico tiende a reaccionar con el óxido cuproso, con el ión cúprico en equilibrio con el B.C.C. e igual con el óxido cúprico, para formar hidróxido ferroso o férrico y cobre metálico:



3. Equilibrio con Bacterias Slimes.

Cuando una superficie cubierta con pinturas anti-incrustantes es sumergida en agua de mar, en su su-

perficie se desarrolla una capa limosa. Estos slimes resultan de la acción bacterial y contienen sales de ácidos poliuránicos.

El alginato sódico (un ácido polimanurónico), el cual ha sido investigado como un modelo simplificado de la bacteria slime, forma compuestos de cobre, los cuales son suficientemente estables. Las bacterias slimes crecen en agua de mar pudiendo combinarse con 100mg. de cobre por gramo de materia orgánica en el slime. Estas bacterias no ofrecen resistencia a la difusión de los reactivantes.

3.1.3. PROCESO DE DISOLUCION Y OXIDACION DEL COBRE Y OXIDO CUPROSO.-

En las secciones anteriores se han tratado las solubilidades en equilibrio de varios compuestos tóxicos. Para interpretar la acción de los anti-incrustantes del mezclado de pinturas con estos materiales. Es la velocidad de solución del tóxico, el cual es correlacionado con la efectividad del anti-incrustante y los problemas químicos que conciernen a la cinética, mejor que al equilibrio.

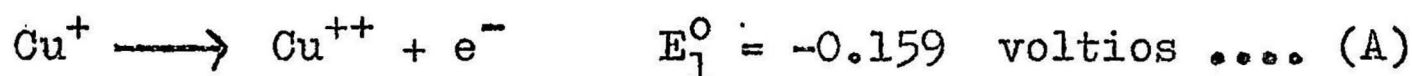
Cálculos Termodinámicos.-

Es posible termodinámicamente que ciertas reacciones que contienen compuestos de cobre en presencia de agua de mar puede realizarse:

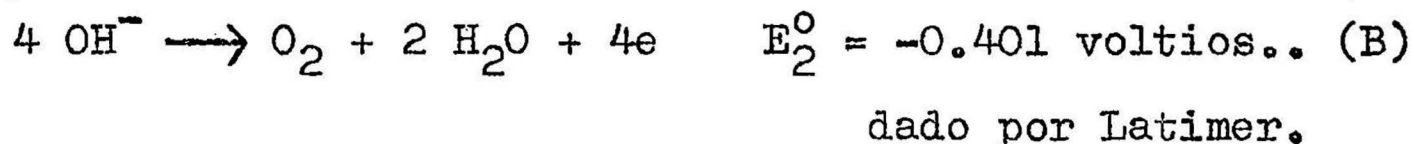
A) La reacción global para la oxidación del ión cuproso por el oxígeno puede ser representado por la ecuación:



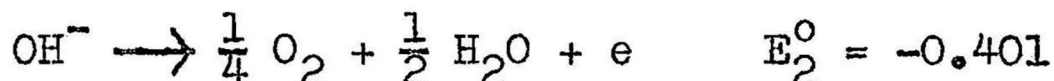
El potencial de oxidación de:



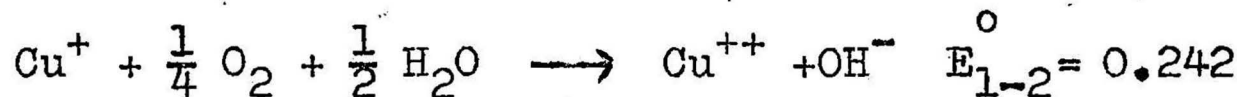
El potencial de oxidación dado por Mac Innes, correspondiente a la reacción:



Dividiendo (B) entre 4 se tiene:



Sumando (A) + (-B)



$$K = (\text{Cu}^{++}) (\text{OH}^-) / (\text{Cu}^+) (\text{PO}_2)^{\frac{1}{4}} \text{ (C)}$$

Se sabe que:

$$E_{\text{celda}} = E_{1-2}^0 - (0.059/n) \log Q \text{ Ec. de Nernst.}$$

Si los términos de Q son concentraciones en el equilibrio, entonces $Q = K$, la constante de equilibrio. Sin embargo, en el punto de equilibrio no hay transferencia neta de iones ni de electrones, así es que el voltaje $E_{\text{celda}} = 0$ y la ecuación de Nernst se vuelve:

$$0 = E_{1-2}^{\circ} - (0.059/n) \log K$$

de donde:

$$E_{1-2}^{\circ} = (0.059/n) \log K$$

$$\log K = n E_{1-2}^{\circ} / 0.059$$

Por lo tanto $K = 10^{17nE_{1-2}^{\circ}}$

Reemplazando valores se tiene:

$$K = 10^{17 \times 1 \times 0.242} = 10^{4.1}$$

Se sabe $K_w = (\text{OH}^-) (\text{H}^+) = 10^{-14}$

$$(\text{OH}^-) = \frac{10^{-14}}{(\text{H}^+)}$$

Reemplazando en (C) los (OH^-) se tiene:

$$(\text{Cu}^{++}) / (\text{Cu}^+) (\text{H}^+) (\text{PO}_2)^{1/4} = \frac{10^{4.1}}{10^{-14}} = 10^{18.1}$$

donde PO_2 es la presión parcial del oxígeno en la atmósfera A un PH de 8.1, y a la presión parcial atmosférica de oxígeno de 0.21, reemplazando valores se tiene para la relación de equilibrio: $(\text{Cu}^{++}) / (\text{Cu}^+)$

$$(\text{H}^+) = 10^{-\text{PH}} = 10^{-8.1}$$

$$PO_2 = 0.21 \text{ atm.}$$

Luego:

$$(Cu^{++}) / (Cu^+) = 10^{18.1} (H^+) (PO_2)^{1/4}$$

$$= 10^{18.1} \times 10^{-8.1} \times (0.21)^{0.25}$$

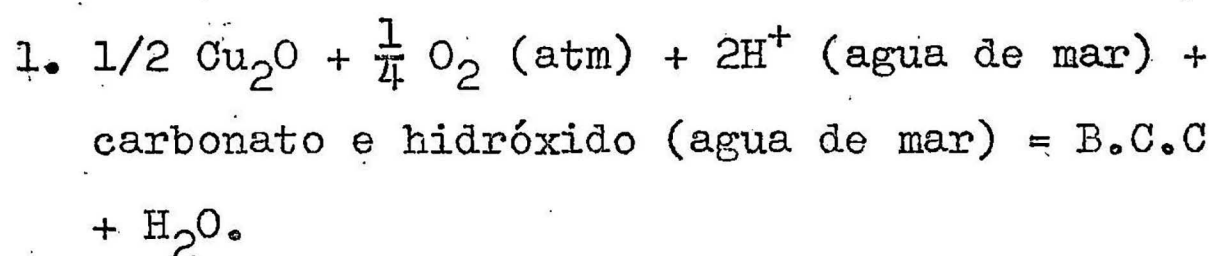
$$(Cu^{++}) / (Cu^+) = 0.68 \times 10^{10}$$

B) Cálculo de la energía libre de reacción:

$$\Delta G^{\circ} \text{ Reacción} = \Delta G^{\circ} \text{ Productos} - \Delta G^{\circ} \text{ Reactantes}$$

TABLA A: Datos Termodinámicos (Latimer)

Fórmula	Estado	ΔH° , Kcal.	ΔG° , Kcal.
Cu_2O	Cristalino	-39.84	-34.98
$Cu O$	"	-37.10	-30.40
$CO_3 Cu$	"	-142.20	-123.80
$Cl_2 Cu$	"	-52.30	-42.00
$Cu (OH)_2$	"	-106.10	-85.30
H^+	Acuoso	0.00	0.00
$CO_3^{=}$	"	-161.63	-126.22
OH^{-}	"	-54.96	-37.60
H_2O	Líquido	-68.32	-56.70



a) Cálculo de ΔG° B.C.C.:

Los análisis del B.C.C. según Woods Hole da:

58% Cu, 11 % CO_2 , 7% Cl y 24% H_2O . Que equivale a:

0.25 moles de CO_3Cu , 0.099 moles de Cl_2Cu y 0.47 moles de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Luego ΔG° B.C.C. será:

$$0.25 (-123.8) + 0.099 (-42) + 0.47 (0.85.3) = -75.35 \text{ Kcal.}$$

$$\Delta G^{\circ} \text{ B.C.C.} = - 75.35 \text{ Kcal.}$$

b) Cálculo de ΔG° carbonato e hidróxido:

$$0.25 (-126.22) + 1.335 (-56.7) = -107.00 \text{ Kcal.}$$

Luego:

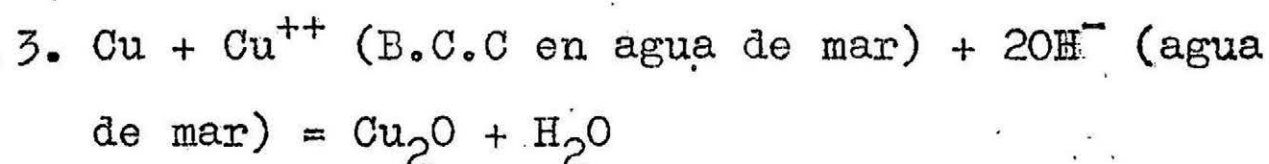
$$\Delta G_1^{\circ} = -75.35 - 56.70 - (-17.50 - 107.00)$$

$$\Delta G_1^{\circ} = -7,550 \text{ Cal.}$$

2. $\text{Cu} + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{atm}) + 2 \text{H}^+ (\text{agua de mar}) +$
carbonato e hidróxido

(agua de mar) = B.C.C + H_2O

$$\Delta G_2^{\circ} = -25,050 \text{ Cal.}$$



B.C.C disuelto en agua de mar=

$$1.0 - \frac{58}{63.5} = 1.0 - 0.91 = 0.09 \text{ moles}$$

$$\Delta G_3^0 = -34.98 - 56.70 - (-6.80 - 75.2)$$

$$\Delta G_3^0 = -9,680 \text{ Cal.}$$

Por lo tanto, estas tres reacciones tienden a producirse espontáneamente.

De estos cálculos termodinámicos se pueden obtener las siguientes conclusiones:

1. La oxidación del ión cuproso a ión cúprico por oxígeno atmosférico podría ser casi completo. En el agua de mar aereada, si la reacción fuera reversible, la relación en equilibrio de iones: cúprico a cuproso podría ser: 10^{10} . La relación de cúprico a cobre cuproso en solución podría ser algunas veces pequeño, debido a la formación de complejos de cloruro cuproso, pudiendo ser el mínimo: 10^5 .

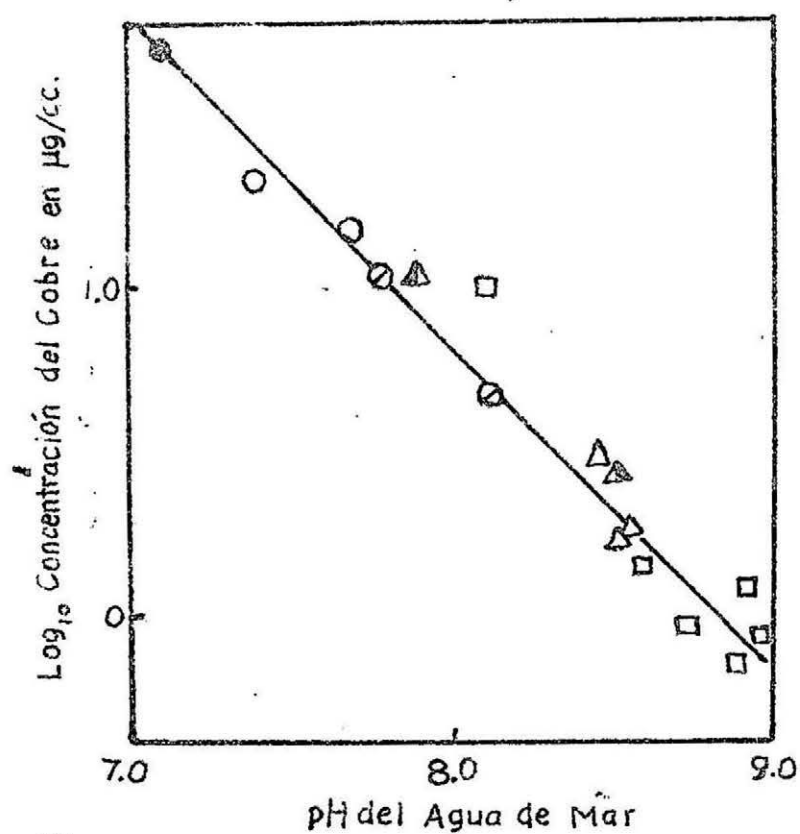


Figura 1

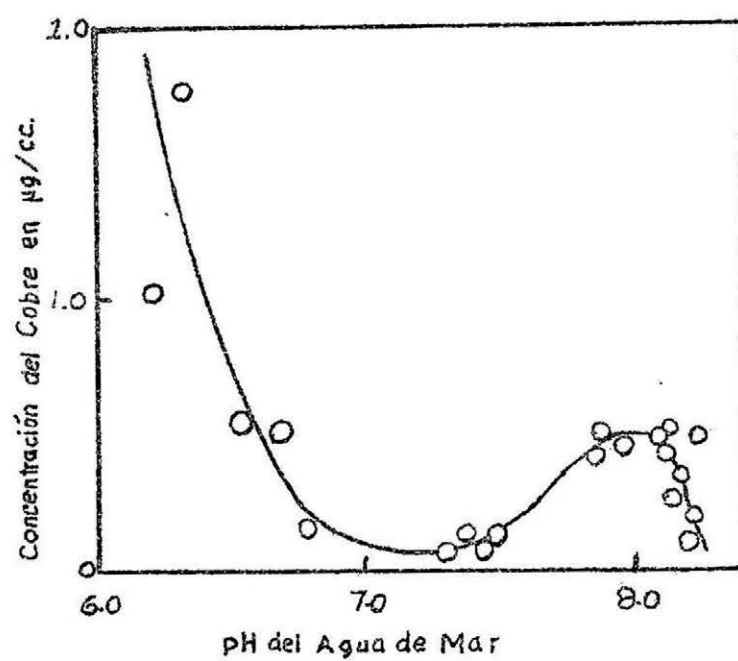


Figura 2

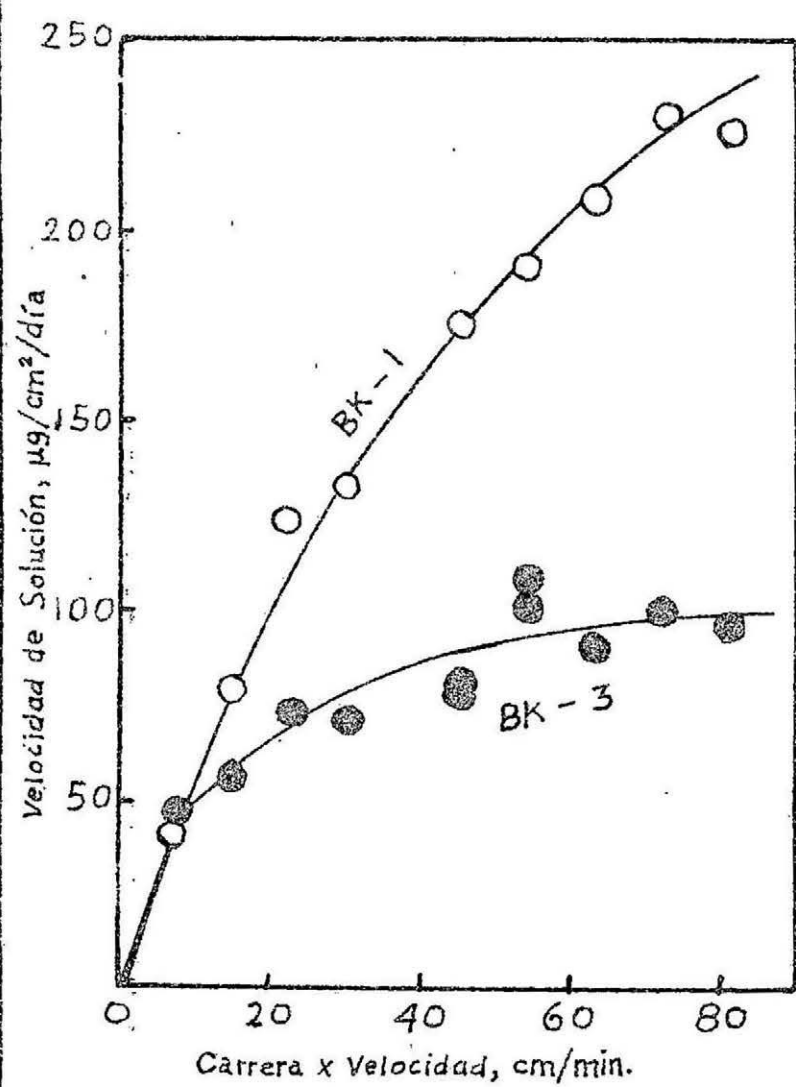


Figura 4

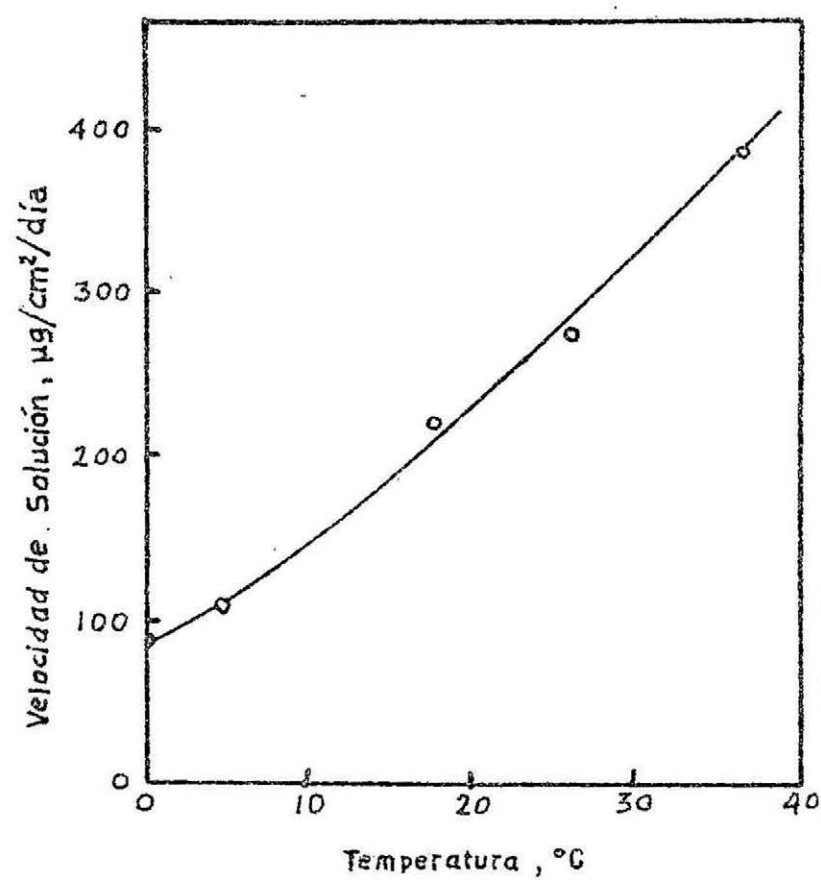


Figura 5

2. El cobre metálico tendería a reaccionar en agua de mar con el ión cúprico a la concentración correspondiente a la solubilidad del B.C.C. para formar el óxido cuproso sólido (con insuficiencia de oxígeno para completar la oxidación).
3. El óxido cuproso tiende a reaccionar en agua de mar con oxígeno para formar B.C.C. sólido.
4. El cobre metálico tiende a reaccionar en agua de mar con oxígeno para formar B.C.C. sólido.

3.1.4. LA SECUENCIA DE REACCIONES.-

Cuando el cobre metálico u óxido cuproso reaccionan con el agua de mar en presencia de oxígeno, el producto es B.C.C. La secuencia de reacciones es el siguiente:

(Solubilidad en agua de mar libre de O_2 5.4 ug/c.c)

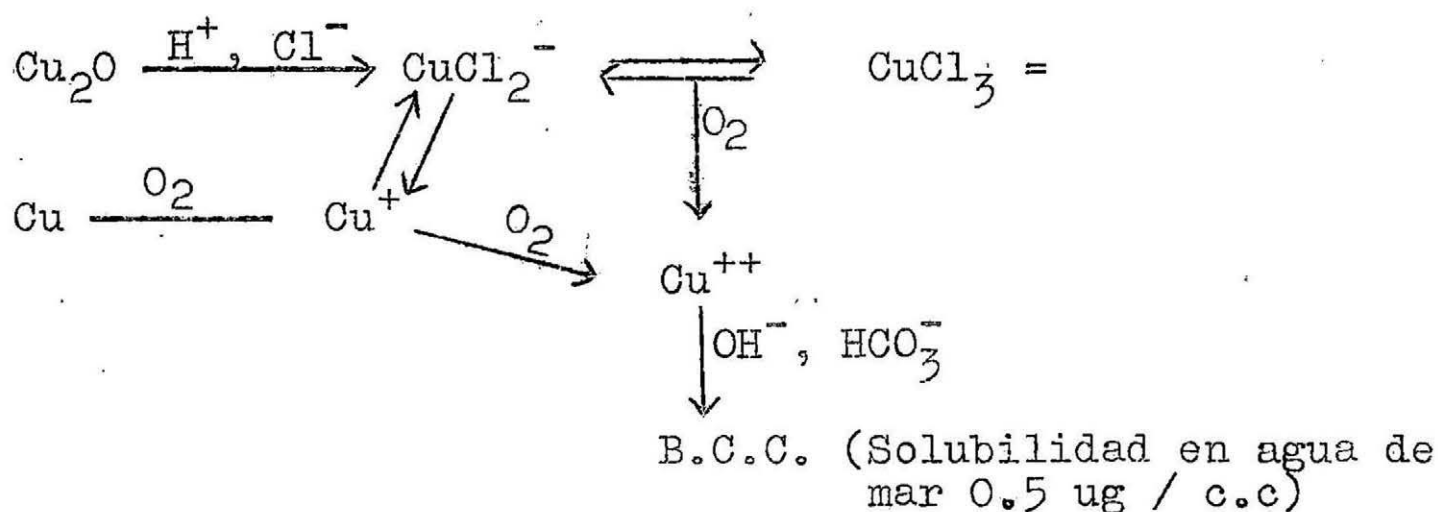


Fig. 3. Secuencia de las reacciones en la disolución del Cu y Cu_2O

La disolución del cobre metálico en solución de cloruro es una reacción electrolítica; el cual implica la aceptación de electrones por moléculas de oxígeno en áreas catódicas de la superficie.

Los detalles del proceso complicado es influenciado por la acumulación de óxido cuproso, cloruro cuproso, y/o sales cúpricos en la superficie del metal, no son comprendidos.

La disolución del óxido cuproso, como se verá en la siguiente sección, involucra la reacción de ambos iones: hidrógeno y cloruro con la superficie sólida.

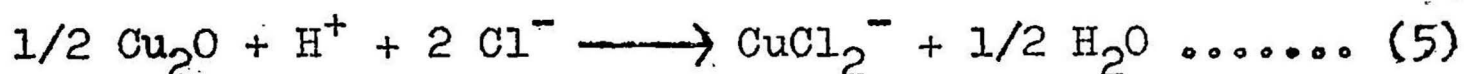
En cada caso, el sólido tóxico se disuelve, para luego reprecipitar parcialmente como B.C.C. cuando la reacción se realiza en un volumen limitado precipita como B.C.C. Cuando es un volumen grande, como el caso de una superficie en el mar; el B.C.C. precipita, y algunas veces no; dependiendo de la solubilidad que ha excedido por la superficie vecina.

Bajo ciertas condiciones la reprecipitación ocurre en la misma superficie, resultando en la formación de un depósito verde.

3.1.5. CINETICA DE DÍSLUCION DEL OXIDO CUPROSO.

Para estudiar la velocidad de una reacción heterogénea que está ocurriendo en la superficie de un sólido es necesario trabajar con una superficie conocida, o al menos de área constante. Para el óxido cuproso, esto es más convenientemente logrado por cubrimiento del panel con un mezclado del óxido finamente dividido y pequeñas cantidades de una capa interna (binder) el cual es inerte y fuerte. El área total de óxido cuproso será la suma de las superficies de las partículas de Cu_2O que afloran y la velocidad de solución del cobre es proporcional a esta área total. Todas las mediciones de la velocidad de solución son relativas, referidos a la velocidad en el agua de mar bajo condiciones estandar y son expresados como: μg de cobre/ $\text{cm}^2/\text{día}$, que son las unidades adoptadas para la velocidad de liberación del cobre.

La reacción global de la disolución del óxido cuproso para formar el complejo CuCl_2^- (Ver Fig. 3) puede ser escrita:



para dilucidar el mecanismo de esta reacción, se debe estudiar los efectos de los iones: hidrógeno y cloro.

Tales estudios han sido llevados a cabo en solu

ciones Buffer sintéticos (lo cual es una mezcla complicada de electrolitos). Sin embargo, los efectos de agitación y temperatura en la velocidad de reacción han sido estudiados en el agua natural de mar:

1. Agitación.-

La velocidad de disolución del óxido cuproso en agua de mar se incrementa con la agitación. La conducta de dos pinturas es visto en la Fig. 4. Para la pintura BK-1, que tiene una alta proporción de óxido cuproso y consecuentemente una área superficial extensa de partículas expuestas, la velocidad de disolución aparentemente no tiene un valor máximo bajo las más violentas condiciones de agitación empleada, aunque parece, tener un máximo. La pintura BK-3, que tiene menor área de óxido cuproso expuesto, se ha obtenido aparentemente una velocidad máxima. Este comportamiento significa que a la máxima agitación empleada, la velocidad de disolución del BK-3 es completo, y que el BK-1 las reacciones se han llevado a cabo en la superficie; y que es sólo secundario, dependiendo de la velocidad de difusión de los reactantes. La máxima agitación de estos experimentos fue producido por movimientos alternativos a una frecuencia de 120 ciclos/min. en un recipiente que contenía 1,500 c.c. de agua y paneles de 3" x 4" con una carrera de 1.2 cm., en una dirección perpendicular al plano.

2. Temperatura.-

La velocidad de solución del óxido cuproso es afectado por la temperatura, (Ver Fig. 5). De acuerdo a este ensayo, la velocidad de solución a 36.5°C es 4 veces la velocidad de solución a 0°C . (La prueba se efectuó sin control del pH).

Cuando se mantiene el pH constante (8.1). La velocidad de solución del óxido cuproso varía cuando se altera la temperatura, siendo la velocidad de solución a 36.5°C 10 veces que a 0°C .

Si graficamos el logaritmo de la velocidad de solución a pH constante vs. la recíproca de la temperatura absoluta, nos da una función lineal (Fig. 6) que cumple con la ecuación de Arrhenius,

$$K = Ae^{-E/RT}$$

ó

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}$$

De acuerdo con esta ecuación, una gráfica del logaritmo de K contra $1/T$, resultará en una línea cuya pendiente es E/R y su intercepción de logaritmo de A.

La llamada energía de activación E fue interpretado por Arrhenius como el exceso sobre la energía promedio que los reactantes deben poseer para que tenga lugar la reacción.

De la Fig. (6).

$$\text{Pendiente} = \frac{2.303 (\log Y_2 - \log Y_1)}{T_2 - T_1}$$

$$T_2 = 0.003235$$

$$\log Y_2 = 3.042$$

$$T_1 = 0.003650$$

$$\log Y_1 = 1.968$$

Reemplazando valores y efectuando operaciones se tiene:

$$\text{Pendiente} = -5,960$$

$$-\frac{E}{R} = -5,960,$$

$$\text{donde } R = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{°K.mol.}}$$

$$E = 11,850 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Luego:

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}$$

$$\ln K = 26.20 - \frac{5,960}{T} \quad \text{válido solamente a pH constante.}$$

3. Concentración del ión Hidrógeno.-

La velocidad de solución del óxido cuproso en una solución Buffer, cuya composición es: 0.1 M. de ácido bórico y 0.48 M. de cloruro de sodio (la misma concentración que el agua de mar) es planteado el logaritmo de la velocidad de solución del óxido cuproso vs el pH (Ver Fig. 7). De acuerdo a la ecuación (5), la velocidad de

solución es proporcional a la concentración del ión hidrógeno.

De la Fig. 7 se tiene:

$$\text{Pendiente} = \frac{\log Y_2 - \log Y_1}{\text{pH}_2 - \text{pH}_1}$$

$$\log Y_2 = 3.398$$

$$\text{pH}_2 = 8.171$$

$$\log Y_1 = 2.398$$

$$\text{pH}_1 = 7.171$$

Reemplazando valores y efectuando operaciones se tiene:

$$\text{Pendiente} = -0.94$$

$$\frac{\text{Log. velocidad}}{\text{pH}} = -0.94, \quad \text{pH} = -\log [H^+]$$

$$\text{Log. velocidad} = -0.94 (-\log [H^+])$$

$$\text{velocidad} = [H^+]^{0.94}$$

El cual indica que la velocidad de solución del Cu_2O es proporcional a 0.94, que es bastante aproximado a lo escrito en la ecuación (5).

4. Concentración del ión Cloruro.-

La concentración del ión cloruro puede ser variado manteniendo la fuerza iónica, que se logra reemplazando el cloruro de sodio por el nitrato de sodio, el pH se mantiene constante con una solución Buffer de boratos.

De acuerdo a la ecuación (5), el óxido cuproso reacciona con 2 iones cloruro. Si ploteamos la velocidad de solución del Cu_2O vs. el cuadrado de la concentración de cloruro y se obtiene una función lineal, el mecanismo de la ecuación (5) estaría probado. Según la Fig. 8 lo que se ha dicho ha sido probado.

5. Fuerza Iónica.-

La fuerza iónica de una solución de electrolitos es definido como la semi-suma de las concentraciones de los iones individuales, cada uno multiplicado por el cuadrado de su valencia, así tenemos:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$$

Siendo: I = Fuerza iónica.

C_i = Concentración real (o molalidad) de cada ión y Z_i = Valencia del ión.

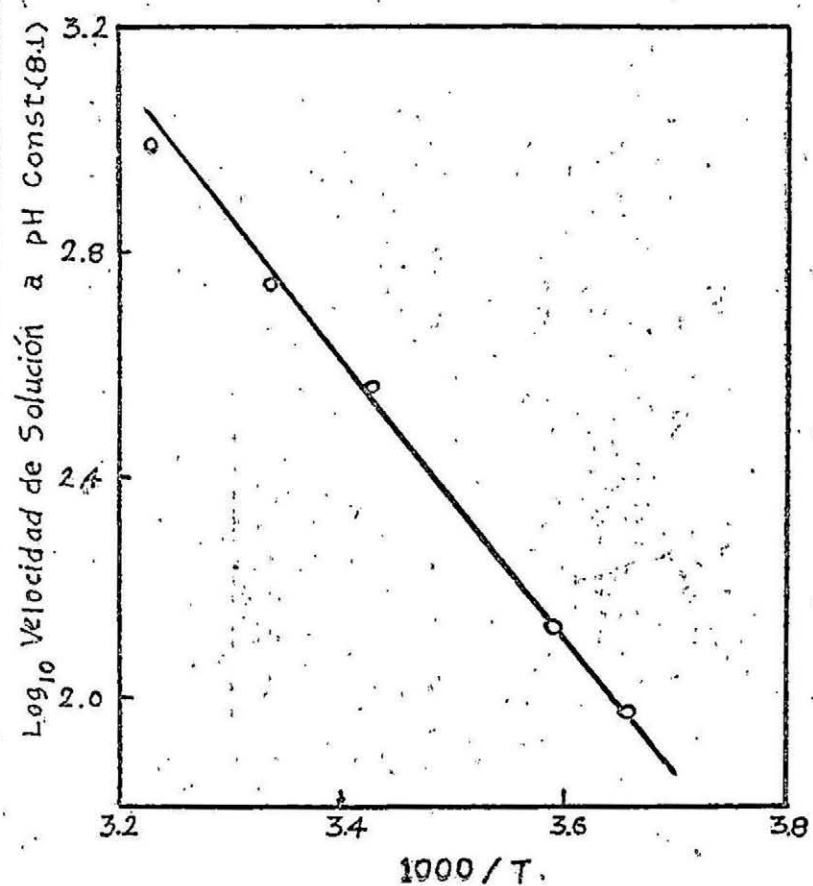


Figura 6

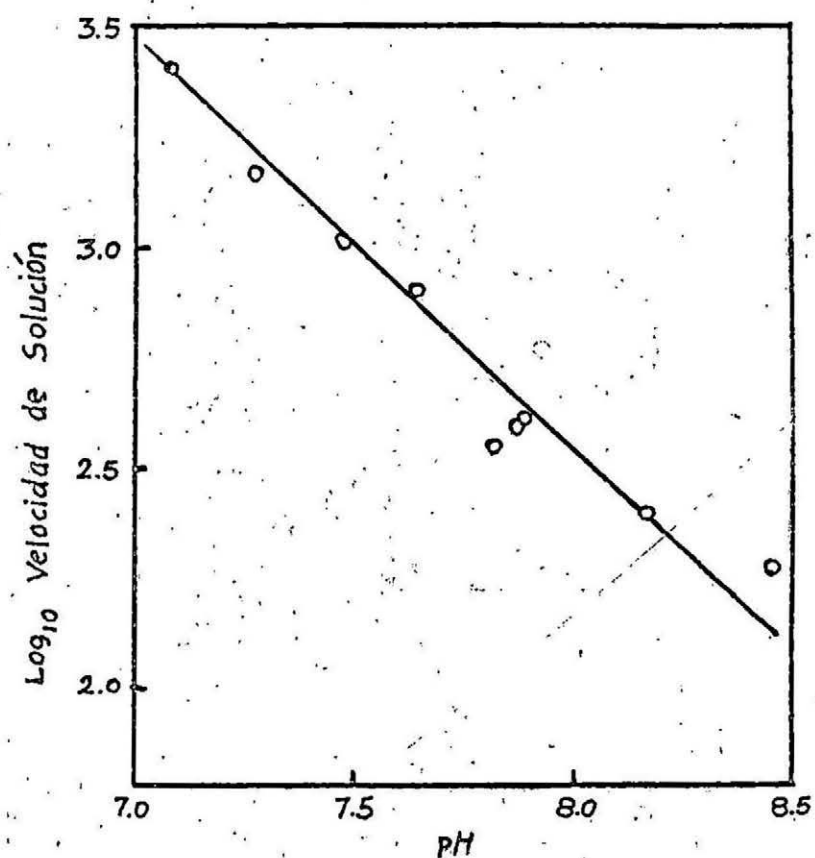


Figura 7

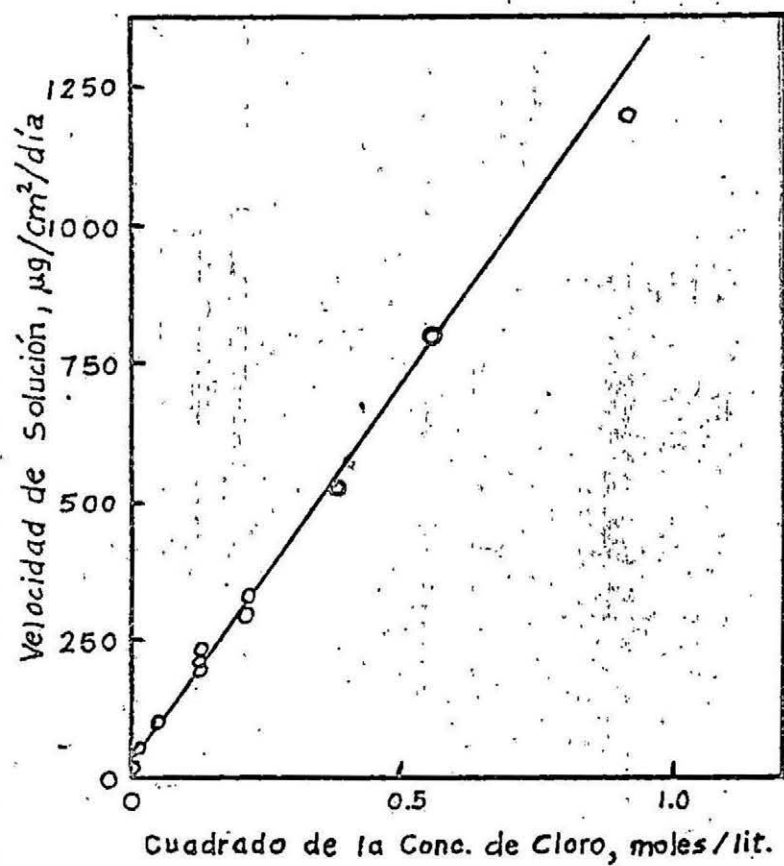


Figura 8

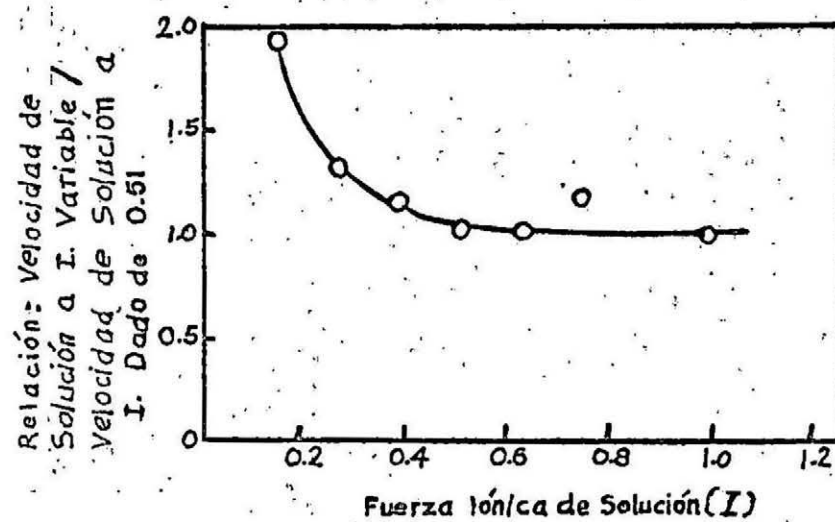


Figura 9

La fuerza iónica depende de la velocidad de reacción iónica; esto es debido a la interacción de los cambios eléctricos y no a algunos factores químicos específicos.

Es por esta razón que la fuerza iónica fue mantenida constante en la determinación del efecto de la concentración del ión cloruro.

En la Fig. 9 se ha ploteado la relación de: velocidad de solución del Cu_2O a una fuerza iónica dada a la velocidad de solución del Cu_2O cuya fuerza iónica es de 0.51 vs. la fuerza iónica (la concentración del ión cloruro se mantiene constante, 17 partes por mil).

Según la Fig. 9 a fuerzas iónicas mayores de 0.5 la velocidad de solución del Cu_2O se mantiene constante, indicándonos que, la fuerza iónica (mayor de 0.5) no influye en la velocidad de solución. Es decir que la velocidad de solución sólo depende de la concentración del ión hidrógeno y del ión cloruro.

6. Efecto de la Pseudo Saturación.

Cuando la disolución del óxido cuproso se lleva a cabo en un volumen pequeño de agua de mar, la secuencia de las reacciones se ve en la Fig. 3, el cual no continúa indefinidamente a la velocidad inicial; la



la disolución se retarda a una baja velocidad después que la concentración del cobre ha alcanzado valores entre 1 y 2 ug/c.c.

La naturaleza de este "efecto de Pseudo Saturación" no es todavía comprendido. En Pseudo saturación, el sistema no está saturado con respecto al óxido cuproso (el cual tiene una solubilidad de 5.4 ug/c.c. en ausencia de aire); ni es la concentración de algunos de los reactantes de la Fig. 3 (cloruro, ión hidrógeno, oxígeno y carbonato). Los cambios en la agitación no parecen tener efectos, excepto para alterar la escala de la ordenada de la Fig. 10.

En un experimento que se efectuó con diferentes áreas, se plotea la concentración de cobre lixiviado vs. la cantidad: $(\text{área} \times \text{tiempo}) / \text{volumen}$, todos son tabulados en la misma curva (Fig. 11).

El efecto de la Pseudo saturación no es importante excepto que debe ser evitado en ensayos de lixiviación seleccionando el tiempo de intervalos a lo largo de la porción de línea recta de la curva: concentración vs tiempo. (Fig. 10).

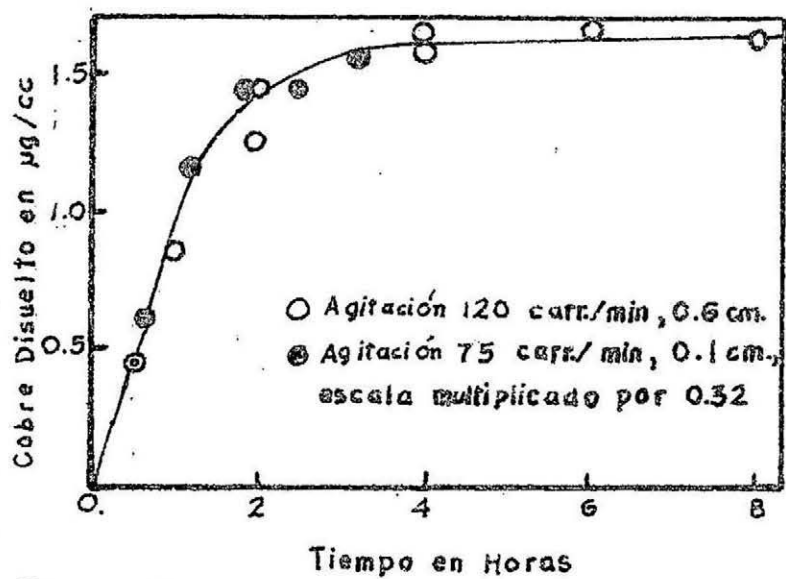


Figura 10

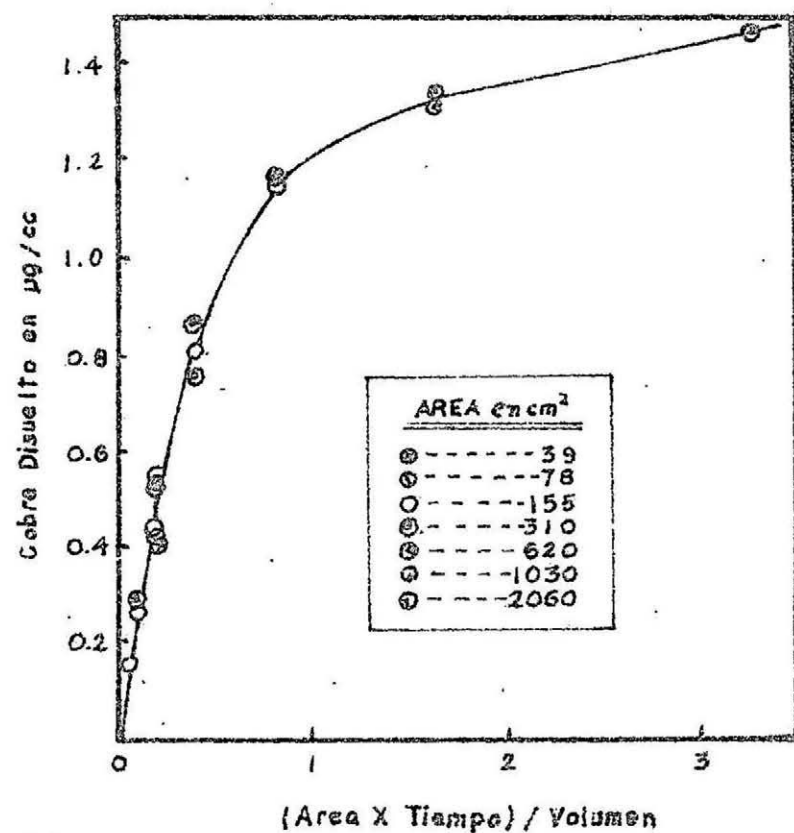


Figura 11

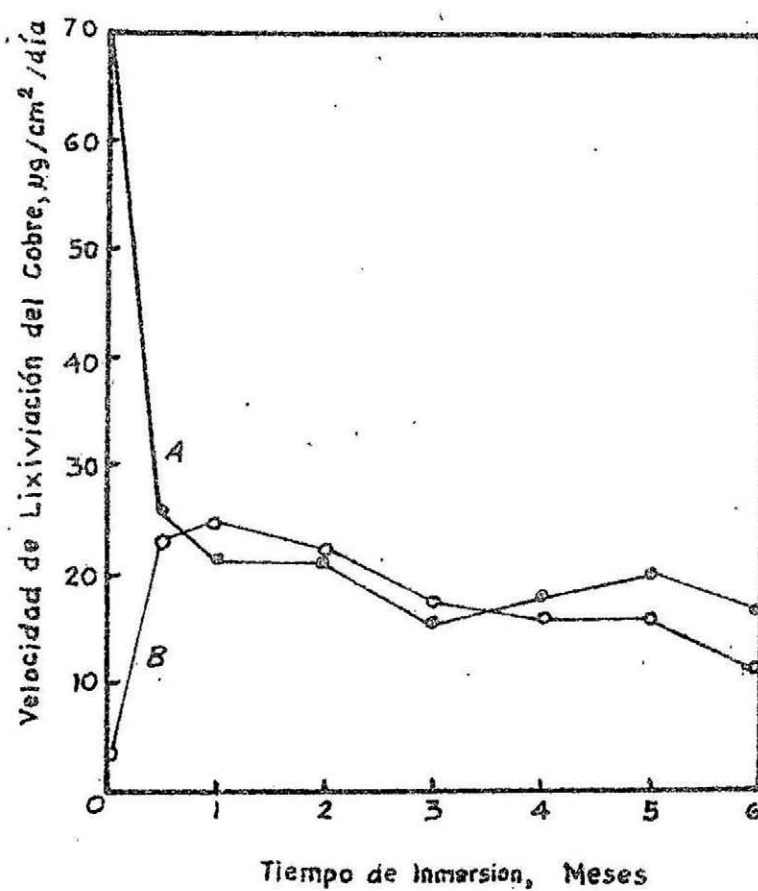


Figura 12

3.2. Mecanismo de liberación de tóxicos de pinturas.-

En esta parte se revisará la conducta de lixiviación de las pinturas anti-incrustante y para discutir el mecanismo por el cual puede una pintura permitir mantenerse a un nivel efectivo tóxico ($10 \text{ ug/cm}^2/\text{día}$) como mínimo de lixiviación.

La velocidad de lixiviación de las pinturas cambian con el tiempo de inmersión en el mar. A una velocidad mayor de $10 \text{ ug/cm}^2/\text{día}$ de cobre liberado, las incrustaciones son prevenidas. Algunas pinturas mantienen una adecuada velocidad de lixiviación por un período considerable de tiempo, otros decrecen a valores inadecuados en un período relativamente corto.

La velocidad de lixiviación de ciertas pinturas que satisfacen decrecen uniformemente de un valor inicial alto. Así una pintura puede tener una adecuada velocidad de lixiviación para muchos meses y está convenientemente caracterizado por el tiempo a la cual la velocidad de lixiviación decrece por debajo del valor crítico. Otras pinturas tienen velocidad de lixiviación a la cual, después de las primeras semanas de inmersión, permanecen casi constante por varios meses y luego decrecen a valores inadecuados. Así la pintura

puede ser caracterizada no solamente por el tiempo al cual la velocidad de lixiviación decrece por debajo del valor crítico, sino también por la igualdad de la velocidad de lixiviación a la cual es mantenido para la gran parte de su vida. Esta igualdad es llamada: "Estado estacionario de la velocidad de lixiviación".

Los diversos tipos de comportamiento de las pinturas anti-incrustante pueden ser ilustrados por curvas que muestran cambios en la velocidad de lixiviación después de la inmersión en el mar.

En la Fig. 12 se muestran 2 pinturas que tienen diferentes velocidades de lixiviación inicial, pudiendo lixiviar a velocidades idénticas después de un período corto de inmersión en el mar.

La habilidad de una pintura a mantener una adecuada uniformidad de la velocidad de lixiviación para un período substancial, depende primeramente del carácter de la matriz que determina el mecanismo controlante de la liberación del tóxico.

El más importante aspecto del comportamiento de lixiviación de las pinturas es el mecanismo que hace que del interior de las pinturas en abundancia del tóxico afloren a la superficie por acción solvente del agua de mar.

$$L = k \ a/A \quad \dots\dots (6)$$

Donde L es la medida del régimen de la velocidad de lixiviación, k, la razón intrínseca de solución (la velocidad de lixiviación de una supercicie plana de óxido cuproso puro), a, el área de tóxico expuesto y A, el área geométrico de la superficie considerada como un plano.

El concepto de partículas tóxicas expuestas proyectándose de una superficie matriz es ilustrado en la Fig. 13.

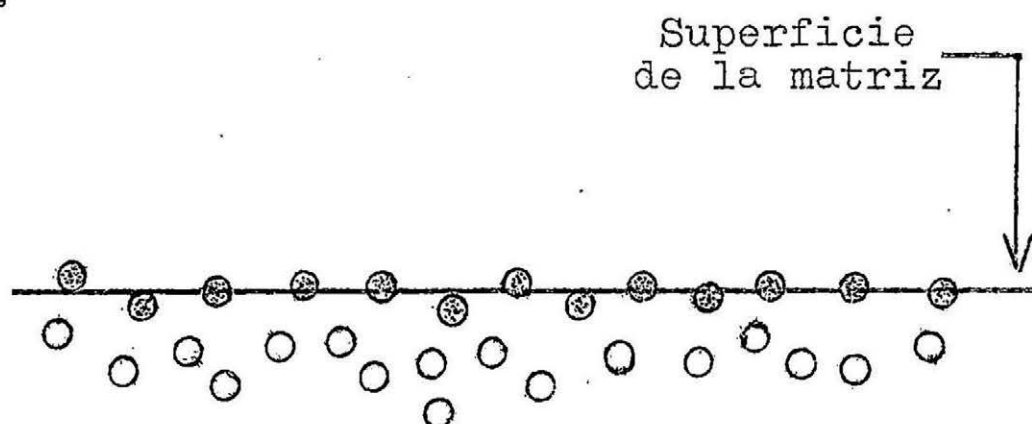


Fig. 13.- Ilustración del concepto de superficie-tóxico expuesto. Los círculos negros representan los tóxicos expuestos en la superficie e inmediatamente útil para la disolución.

La superficie-área expuesta, a, es la suma de las áreas individuales expuestas, algunas grandes, otras pequeñas, dependiendo de la extensión de empuje. En la práctica, las partículas de óxido cuproso tienen formas irregulares y varían en el tamaño, en lugar de ser esfe

ras uniformes como se ha visto.

En pinturas de matriz insoluble se ha hallado que las partículas pequeñas de óxido cuproso, tienen mayor velocidad inicial de lixiviación. El estado estacionario de la velocidad de lixiviación, fue independiente del tamaño de las partículas dentro de los límites estudiados.

3.2.3. VELOCIDAD DE LIXIVIACION EN EL ESTADO ESTACIONARIO

Después de las primeras semanas, los cambios en la velocidad de lixiviación pueden decrecer gradualmente durante un prolongado período de inmersión o permanecer casi constante.

El término de la "Velocidad de lixiviación en el estado-estacionario" puede ser aplicado a la condi-ción que predomina después de las primeras semanas de remojamiento en el mar; aunque no es estrictamente cierto que pueda ocurrir.

Los tóxicos originalmente expuestos en la superficie se agotan a los pocos días de inmersión.

La interpretación de la velocidad de lixivía -ción en el estado estacionario y su control práctico en las formulaciones de las pinturas depende del conoci -

miento del mecanismo de liberación del tóxico de la pintura (del interior al exterior de la superficie de la pintura). Esto es, el problema básico de la tecnología de las pinturas anti-incrustantes. Existen 5 posibles mecanismos de liberación que han sido estudiados. Hay evidencia que diferentes mecanismos aparecen en las diferentes formulaciones.

Los 5 mecanismos pueden agruparse en dos clases:

CLASE 1. Liberación del tóxico solamente:

- Por difusión a través de la pintura permeable.
- Por contacto continuo de partículas tóxicas.

CLASE 2. Liberación del tóxico y la matriz:

- Por disolución de la matriz.
- Por acción bacterial sobre la matriz.
- Por erosión mecánica de la matriz.

MECANISMO DE DESPRENDIMIENTO DE CLASE 1.-

Son dos los posibles mecanismos para eliminar el tóxico de la pintura sin pérdida de matriz.

A) Por difusión a través de la pintura permeable.- Muchos investigadores¹ han asumido que el mecanismo de difusión opera generalmente en pinturas anti-incrustante. El proceso involucra la penetración del agua de mar en la matriz de la pintura, la difusión se produce¹ (Holzapfel, Young, G.H, W.K Gerhardt y W.K Schneider).

ce hacia afuera liberando el tóxico en la superficie de la pintura.

Según esto una matriz de la pintura debe tener propiedades especiales para permitir el desprendimiento en el estado estacionario por difusión del tóxico disuelto a través de la película de pintura.

B) Por contacto continuo de partículas tóxicas.- En este proceso es cuando una partícula es disuelta, otra es simultáneamente descubierta debajo de ella, aún cuando la sustancia de la matriz es enteramente insoluble, el desprendimiento puede llevarse a cabo y el tóxico puede eventualmente liberarse del interior de la pintura.

Es obvio que el contacto continuo de partículas tóxicas no se podrá llevar a cabo por amontonamiento de ellas, a menos que la proporción de tóxico sea muy alto.

MECANISMO DE DESPRENDIMIENTO DE CLASE 2.-

Tanto la matriz como el tóxico puede ser eliminado de la capa de pintura, haciendo aprovechable la reserva de tóxico del interior de la película de la pintura. Son tres los posibles mecanismos por los cuales esto puede tener lugar.

A) Por disolución de la matriz.- Hay varias fuentes que evidencian que este mecanismo se lleve a cabo en muchas pinturas anti-incrustantes. Esto depende de la solubilidad de los ingredientes de la matriz.

Un común ingrediente de estas pinturas es la colofonia, una mezcla de resinas de ácido isomérico, uno de los cuales es el ácido abiético, junto con pequeñas cantidades de compuestos neutros. Estos ácidos insolubles en agua, se disuelven en álcali con formación de sus correspondientes sales; tiene una apreciable solubilidad en el agua de mar.

B) Por acción bacterial sobre la matriz.- Otro posible mecanismo para la eliminación gradual de una pintura anti-incrustante es su descomposición bacterial. El posible rol de la película de limo en la prevención de la adherencia de los organismos incrustantes han sido discutidos anteriormente.

Los experimentos realizados en este campo muestran el efecto de la película de limo en el régimen de desprendimiento, pero no dan información sobre la contribución de la acción bacterial para el mantenimiento del régimen de desprendimiento en el estado estacionario.

La posibilidad de que la población bacterial de la película de limo puede contribuir, es debido al he -

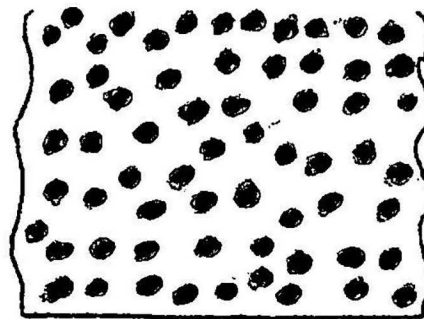
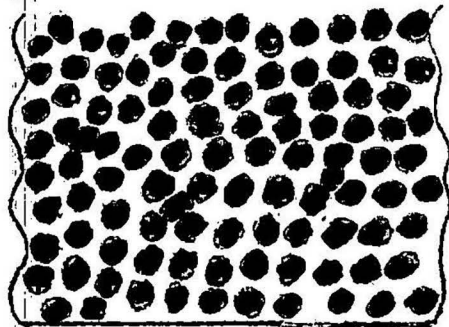
CLASE 1

LIXIVIACION EN EL ESTADO ESTACIONARIO POR REMOVI-MIENTO DEL TOXICO SOLA - MENTE.

CLASE 2

LIXIVIACION EN EL ESTADO ESTACIONARIO POR REMOVI-MIENTO DEL TOXICO Y LA MATRIZ.

A. Superficies recién pintadas



B. Lixiviación en el Estado-Estacionario

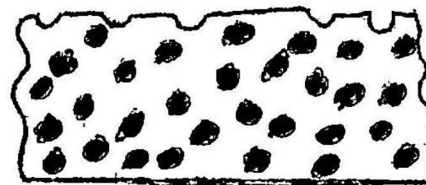
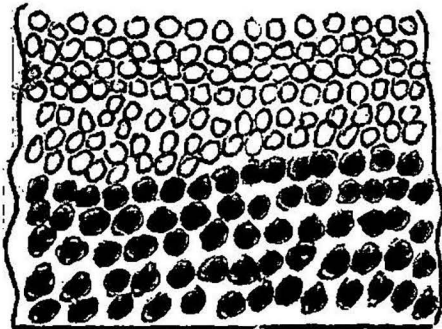


Fig. 14. Diagrama esquemático de las dos clases de mecanismo para mantener la lixiviación en el estado estacionario.

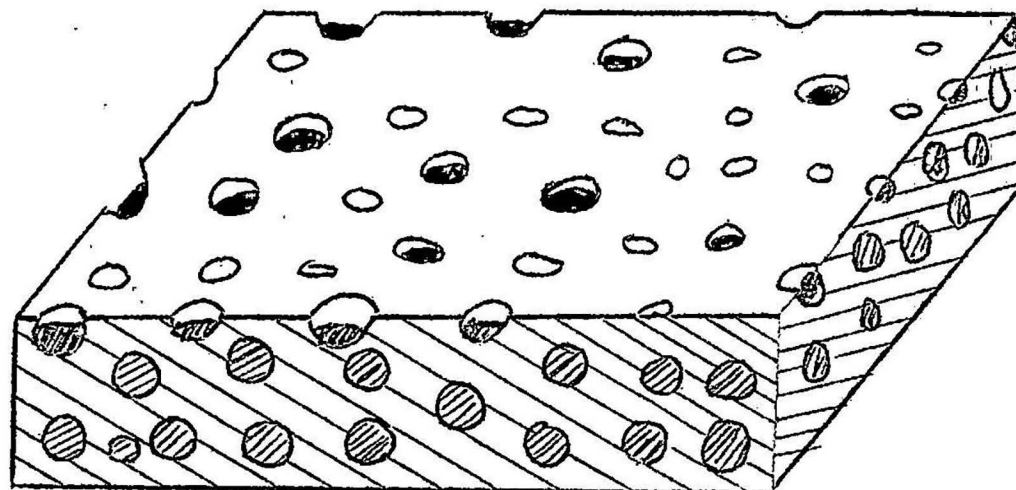


Fig. 15. Diagrama esquemático de lixiviación por disolución de la matriz en el estado estacionario.

cho que muchos ingredientes de las matrices, tales como la colofonia, parafina y resinatos de cobre, pueden ser descompuestos por bacterias marinas.

C) Por erosión mecánica de la matriz.- La erosión es otro mecanismo, el cual puede mantener el régimen de desprendimiento por eliminación gradual de la matriz. La acción química debe frecuentemente facilitar la erosión por desintegración de la superficie de la pintura y entonces las partículas pequeñas llegan a separarse más rápidamente.

Un diagrama esquemático de las dos clases de la velocidad de lixiviación en el estado estacionario nos ayudará a comprender mejor los mecanismos mencionados. Ver Fig. 14.

3.2.4. TEORIA DEL CALCULO DE LOS ESPESORES DE PELICULA

A) Mecanismo de Desprendimiento de Clase 1.-

Cuando la velocidad de lixiviación de una pintura es medido en intervalos de tiempo de inmersión en agua de mar, después de varios períodos de extracción en agua de mar citratada, es hallado el decrecimiento gradual con el tiempo de extracción (Fig. I).

Sea: N = Número de partículas expuestas en la superficie y

P = La probabilidad de que alguna partícula aflore a la superficie.

Luego el número de partículas encerradas en la matriz que están en contacto con las partículas en la superficie es PN y, el más reciente o posterior que está en contacto es P^2N . En general y hablando aproximadamente, las progresiones de las capas de películas, a una profundidad de "n" capas de partículas. El número de aquellas partículas que alcanzan la superficie será NP^n . Los otros son aislados por estar limitados por la matriz. Desde que P es menor que la unidad P^n decrece con el incremento de "n". Así, si la profundidad de la pintura progresa, las partículas que afloran a la superficie son reducidas y las demás son aisladas.

El peso de tóxico extraído en n sub-superficie (capas) de pintura, más la capa superficial, es aproximadamente dado por:

$$d \rho v (1 + P + P^2 + \dots + P^n) \dots\dots (7)$$

donde d es el diámetro de la partícula promedio.

ρ = densidad del tóxico.

v = la fracción en volumen del tóxico en la pintura.

La serie: $1 + P + P^2 + \dots + P^n$ convergen al infinito para "n" capas. Luego:

$$1 + P + P^2 + \dots + P^n = 1/(1-P).$$

Pero: $d\rho v/(1-P)$ son los ug. de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{cm}^2$ liberados por extracción, a una velocidad de lixiviación de 0 ug. $\text{Cu}/\text{cm}^2/\text{día}$.

Conociendo: d, ρ y v se podrá hallar P .

Reemplazando en la ecuación (7) se tendrá:

$$1 + P + P^2 + \dots + P^n = R/(d\rho v) \quad (8)$$

Donde R = tóxico extraído a una velocidad de lixiviación de $10 \text{ ug}/\text{cm}^2/\text{día}$.

Reemplazando valores en la ecuación (8) se obtendrá "n".

$$\text{Para } v = 0.24, \quad P = 0.80$$

$$v = 0.45, \quad P = 0.89$$

A una velocidad de $10 \text{ ug}/\text{cm}^2/\text{día}$ de la Fig. 1, hay una liberación de $4850 \text{ ug } \text{Cu}_2\text{O}/\text{cm}^2$. Reemplazando valores en la ecuación (8):

$$R = 4850 \text{ ug } \text{Cu}_2\text{O}/\text{cm}^2$$

$$v = 0.45$$

$$d = 2 \text{ micrones}$$

$$\rho = 6 \text{ gr}/\text{cm}^2$$

Se obtiene $n = 24$, equivalente a 48 micrones ó 2 mils.

B) Mecanismo de Desprendimiento de Clase 2.-

Si la lixiviación en el estado-estacionario es alcanzado, en la cual la disolución del tóxico y de la matriz marchan a la misma velocidad, la contribución a la pérdida de pintura debe ser proporcional a las fracciones en peso de la mezcla:

$$L_1/L_2 = w_1/w_2 \quad \dots\dots\dots (9)$$

Donde L_1 y L_2 son las velocidades de lixiviación del tóxico y de la matriz respectivamente; w_1 y w_2 son sus fracciones en peso en la pintura.

Por otro lado, cada velocidad de lixiviación es igual a una constante de la velocidad intrínseca de solución y a la relación del área expuesto al área considerado como un plano. Así de la ecuación (6):

$$L_1 = k \cdot a/A$$

Similarmente, para la matriz:

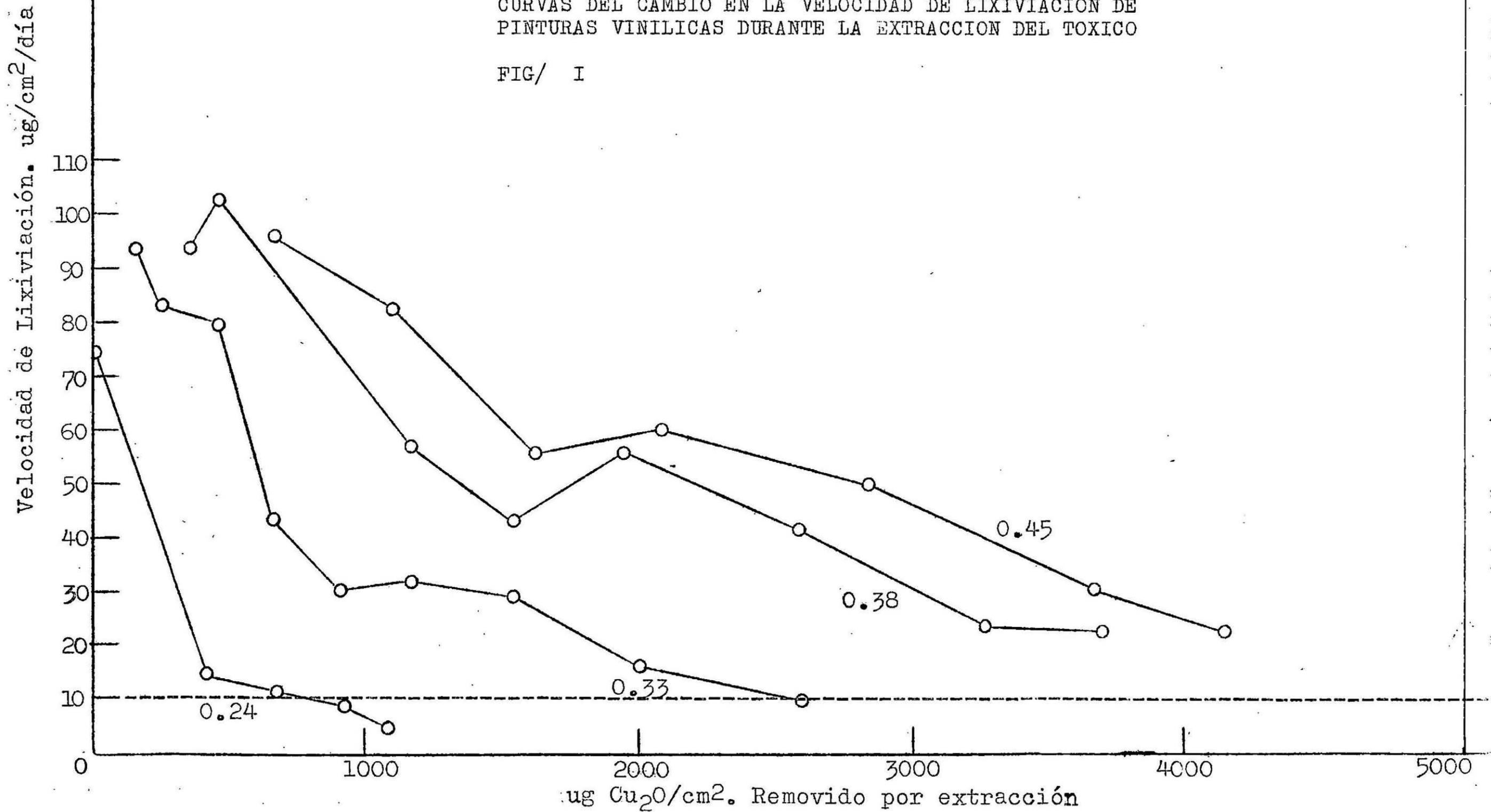
$$L_2 = R_2 \cdot a_2/A \quad \dots\dots\dots (10)$$

Donde R_2 es la velocidad intrínseca de solución de la matriz, y a_2 es el área expuesto. El significado de estas áreas puede ser aclarado con la Fig. 15.

Si se asume que las partículas tóxicas son dispuestas desordenadamente, como se ve en la Fig. 15 y la

CURVAS DEL CAMBIO EN LA VELOCIDAD DE LIXIVIACION DE
PINTURAS VINILICAS DURANTE LA EXTRACCION DEL TOXICO

FIG/ I



superficie de la matriz es un plano que lo intercepta.
Luego: $a_2/A = v_2$, (fracción en volumen de la matriz). Combinando las ecuaciones (9) y (10), se tiene:

$$L_1 = w_1 R_2 v_2 / w_2 \quad \dots\dots\dots (11)$$

El cual es una expresión teórica de la velocidad de lixiviación en el estado-estacionario controlado enteramente por la disolución de la matriz.

CAPITULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiales, Equipos y Reactivos utilizados

A) MATERIALES:

1. Paneles de vidrio arenado de 7.5 x 10 cm.
2. Un recipiente plástico de 12 galones para agua de mar.
3. Recipiente de plástico para transportar los paneles.
4. Diez pinturas anti-incrustantes para someterse a prueba.
5. Diez brochas chicas (de 2 cm. de ancho) para el pintado.

B) EQUIPOS:

1. Un compresor de aire que produce una presión no menor de 4 kg/cm².
2. Sistema de desfogue, llaves, manómetros para el control de la presión.
3. Sistema de distribución de aire para el burbujeo con pinzas Hoffman.

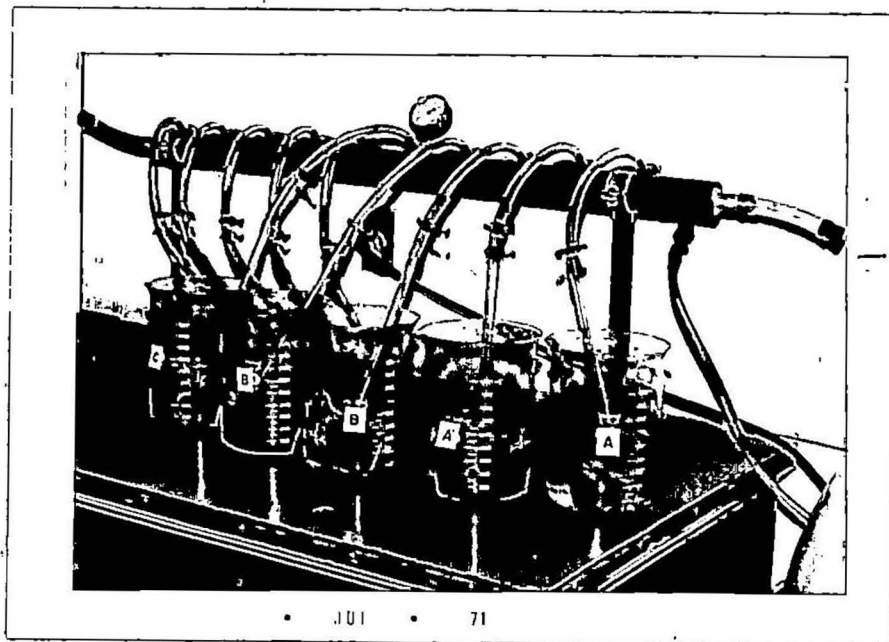


FOTO I. Aparato de Burbujeo en pleno funcionamiento.

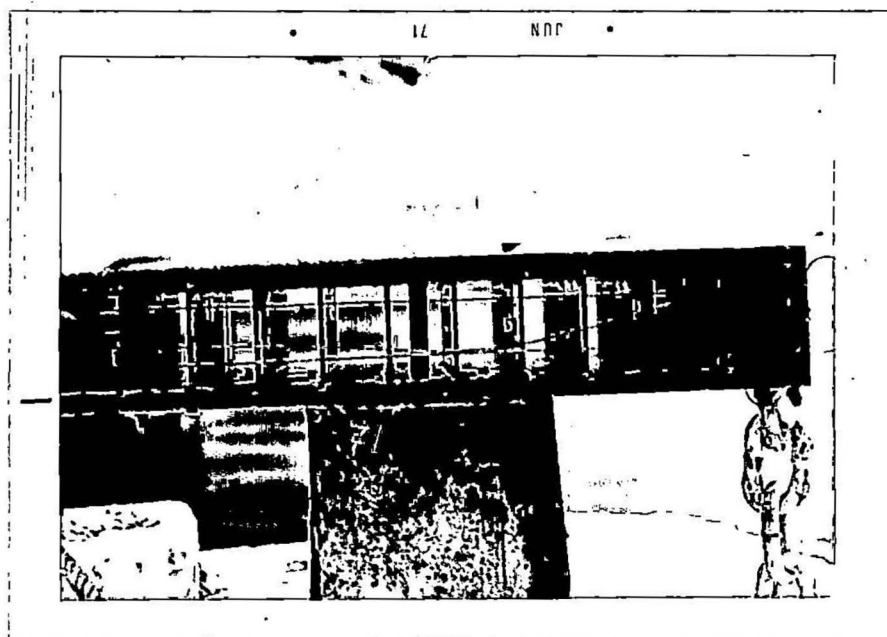


FOTO II. Bastidor para los paneles de vidrio pintados después de un mes de inmersión.

4. Diez vasos pirex de 2000 ml/c.u.
5. Probetas de 250 ml. y 100 ml., pipetas, baguetas y fiolas de 25 ml.
6. Bastidor para fondear los paneles de vidrio pintados.
7. Medidor de pH: Coleman Modelo 38 A.
8. Espectrofotómetro de Absorción Atómica Modelo 303 de Perkin - Elmer.

C) REACTIVOS:

1. Solución Buffer de pH: 10.2.
2. Agua de mar limpia y aereada.
3. Acido nítrico concentrado.
4. Xilol.

4.2. Método Experimental.-

I. PANELES.

Los paneles de vidrio son de 7.5 x 10 cm., tratados con chorro de arena (arenado) lavados con una solución ácida de ácido sulfúrico y enjuagado con agua destilada, luego se pinta por ambos lados. Después son secados durante un día. Si se prolonga el tiempo de secado cambia los resultados en algunas pinturas. (retarda la liberación del tóxico).

II. SOLUCION DE LIXIVIACION.

Se ha usado agua de mar aereada (de la Isla de San Lorenzo), cuyo pH es medido y estandarizado a estas condiciones: pH = 8.1 y la clorinidad del agua de mar a 17 partes por mil. La temperatura de la solución es ajustada a 21°C. La relación de área de pintura/volumen de solución de lixivación es de 1/5. Así, un panel (150 cm²) es lixiviado en 750 ml. de agua de mar. Si los paneles son de diferentes tamaños, el volumen de solución a usar se será calculado.

III. AGITACION.

El baño de lixivación es agitado por una co-rriente fuerte de aire (20 burbujas por seg. o más), 0.5 kg/cm² de presión en cada recipiente, liberado en el fondo del vaso.

IV. TIEMPO DE MUESTREO.

La muestra deberá ser tomada antes que la con-centración de cobre en solución exceda a 0.5 mg/lt. Por encima de esta concentración la velocidad de solución de la pintura decrece y los compuestos insolubles de cobre son precipitados.

Los tiempos especificados pueden ser seleccionados para un trabajo de rutina. En mi caso he selecciona-do una hora de burbujeo.

V. REMOJO. Los paneles han sido remojados en el mar (rada de la Isla de San Lorenzo) a una profundidad de 10 metros. La velocidad de lixiviación es determinada a intervalos mensuales para mostrar cómo los paneles cambian con el envejecimiento de la pintura. El panel remojado no debe ser secado durante la transferencia entre el mar y el baño lixivante.

VI. CALCULO DE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACION. La velocidad de lixiviación es calculada como sigue:

$$L.R. = \text{mg/lt.} \frac{\text{volumen (ml)}}{\text{Area (cm}^2\text{) . tiempo (horas)}} \times 24$$

mg/lt = Concentración de cobre.

Volumen = Volumen de solución lixivante = 750 ml.

Area = 150 cm²

Tiempo = 1 hora

L.R. = Velocidad de lixiviación: ug/cm²/día.

Luego:

$$L.R. = \text{mg/lt.} \times 120/1 \dots\dots\dots(12)$$

VII. DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE COBRE POR ABSORCION ATOMICA.

1. Tomar una alícuota de 100 ml. de la solución stock y verter a una cápsula de porcelana y evaporar hasta 15 ml. aproximadamente.

2. Tratar con 3 gotas de HNO₃ concentrado y verter a unas fiolas de 25 ml. y enrasarlas con agua bidestilada.

3. Preparar soluciones estándares de cobre de 1 a 5 p.p.m. a partir de cobre electrolito en HNO_3 .

4. Leer en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica Modelo 303 de Perkin - Elmer las soluciones estándares y luego las soluciones problemas.

Las condiciones de funcionamiento del aparato fueron:

Longitud de onda = 325.5 mm.

Abertura de la rejilla de la lámpara (Slit) = 4

Fuente de luz (ultravioleta) = 15 ma.

Aire = 7 psig.

Acetileno = 6 psig.

5. Las lecturas del espectrofotómetro de Absorción Atómica da en % de absorción, de las tablas se obtienen las absorbancias y se grafica en papel milimetrado: absorbancia vs. p.p.m. de la solución estandar. Luego con la absorbancia de la muestra problema se plotea en la gráfica y se lee los mg/lt. Los mg/lt. de cobre son los encontrados en un litro, como se ha leído en 25 ml. se calculará y luego se llevará a 100 ml. para hallar la concentración final.

VIII. ANALISIS DE LAS PINTURAS. Los análisis que aparecen en las Tablas 1 y 2 son especificaciones técnicas enviadas por las Compañías de Pinturas.

A N A L I S I S D E L A S P I N T U R A S

TABLA N^o1

MATRIZ PLASTICO: FRIO

MUESTRAS PRUEBAS							
	A	B	B'	C	C'	D'	E
% No Volátiles	84.0	75.0	82.0	83.0	85.0	86.5	71.0
% Volátiles	16.0	25.0	18.0	17.0	15.0	13.0	29.0
% Pigmento	48.5	57.0	67.0	54.0	56.0	53.0	53.0
Densidad: Lbs/gal.	13.920	14.250	16.150	14.487	12.540	14.772	14.450
Viscosidad: K.U.	72	85	90	95	85	134	90
% Cobre en el pigmento	64.0	72.0	75.0	64.0	63.0	65.6	65.6
% Zinc en el pigmento	12.0	---	---	12.0	11.0	12.0	---
% Mercurio en el pigmento	---	1.0	---	---	---	---	---

A N A L I S I S D E L A S P I N T U R A S

TABLA N° 2

MATRIZ VINILO

PRUEBAS \ MUESTRAS	A'	D	F
% No Volátiles	81.4	74.8	75
% Volátiles	18.6	25.2	25
% Pigmento	53.8	58.4	56.3
Densidad: Lbs/gal.	13.242	14.969	14.316
Viscosidad: K.U.	90	90	78
% Cobre en el pigmento	80.0	62.0	84.8
% Zinc en el pigmento	---	15.8	---
% Mercurio en el pigmento	---	1.5	---

DATOS EXPERIMENTALES

PRIMERA PRUEBA

TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO: 0 MES

SOLUCIONES ESTANDARES DE COBRE ELECTROLITO

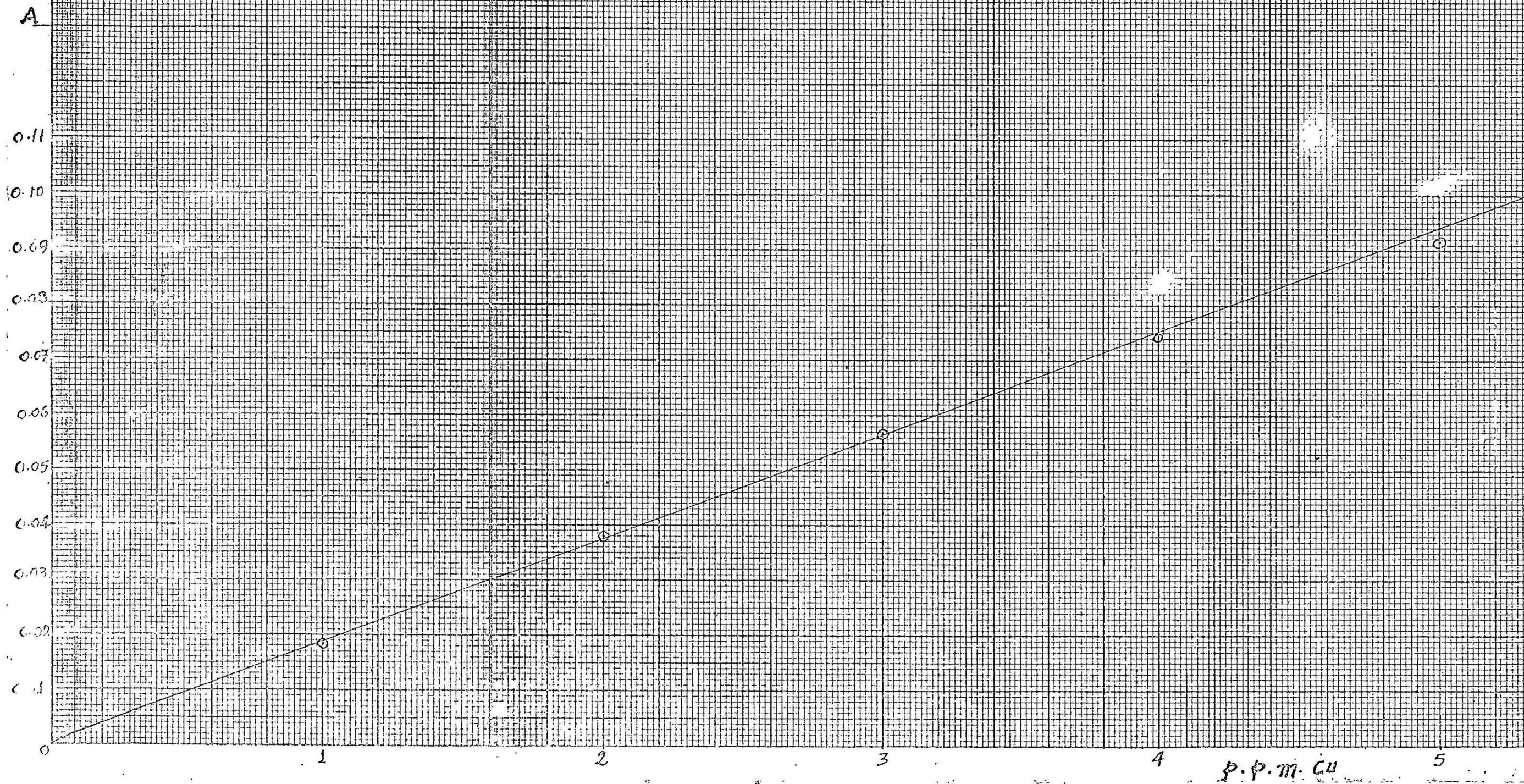
p.p.m.	% de Absorción	Absorbancia
1	5.1	0.0227
2	9.8	0.0448
3	14.6	0.0685
4	18.5	0.0888
5	22.4	0.1101

TABLA N° 3

MUESTRAS	% de Absorción	Absorbancia	mg. Cu/lt. en 25 ml.	mg. Cu/lt. en 100 ml.	mg. Cu/lt. real-muestra
AGUA DE MAR	2.0	0.0088	0.40	0.100	---
A	5.1	0.0227	1.02	0.255	0.155
A'	6.0	0.0269	1.22	0.305	0.205
B	7.5	0.0339	1.53	0.383	0.283
B'	5.8	0.0259	1.17	0.293	0.193
C	6.7	0.0301	1.36	0.340	0.240
C'	4.4	0.0195	0.88	0.220	0.120
D	4.4	0.0195	0.88	0.220	0.120
D'	5.0	0.0223	1.01	0.253	0.153
E	4.4	0.0195	0.88	0.220	0.120
F	5.8	0.0259	1.17	0.293	0.193

CURVA ESTANDAR: ABSORBANCIA VS. P.P.M. CU

Fig. IV $\theta = 3$ meses



SEGUNDA PRUEBA

TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO: 1 MES

SOLUCIONES ESTANDARES DE COBRE ELECTROLITO

Es el mismo de la primera prueba, por haberse hecho las lecturas al mismo tiempo.

TABLA N^o 4

MUESTRAS	% de Absorción	Absorbancia	ng. Cu/lt. en 25 ml.	ng. Cu/lt. en 100 ml.	ng. Cu/lt. real-muestra
AGUA DE MAR	2.0	0.0088	0.40	0.100	----
A	10.2	0.0467	2.10	0.525	0.425
A'	4.3	0.0191	0.86	0.215	0.115
B	23.2	0.1146	5.14	1.285	1.185
B'	8.4	0.0381	1.72	0.430	0.330
C	5.4	0.0241	1.09	0.273	0.173
C'	6.2	0.0278	1.25	0.313	0.213
D	5.0	0.0223	1.01	0.253	0.153
D'	4.5	0.0200	0.91	0.228	0.128
E	5.0	0.0223	1.01	0.253	0.153
F	5.1	0.0182	0.83	0.208	0.108

TERCERA PRUEBA .

TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO: 2 MESES

SOLUCIONES ESTANDARES DE COBRE ELECTROLITO

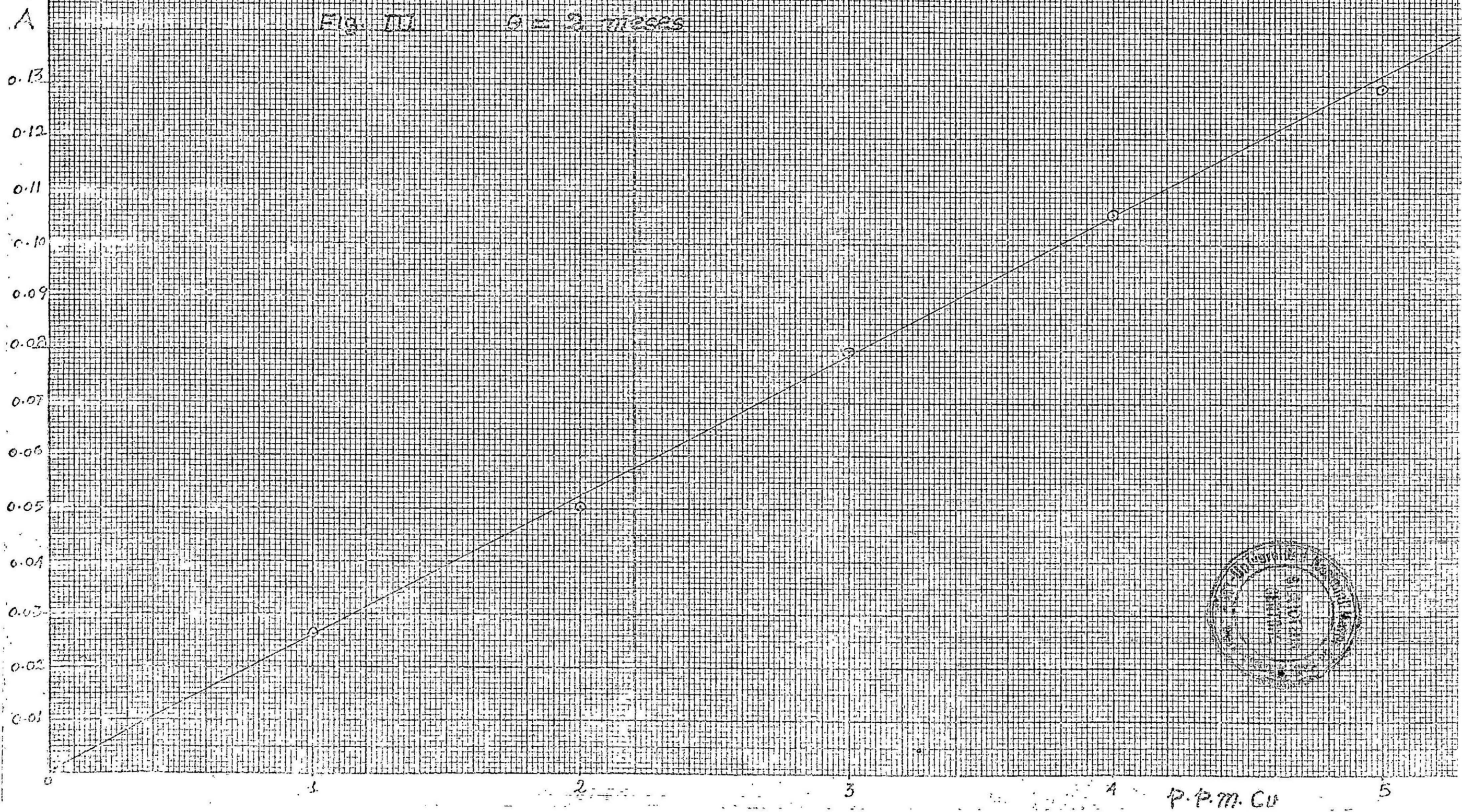
p.p.m.	% de Absorción	Absorbancia
1	5.9	0.0264
2	11.0	0.0506
3	16.8	0.0799
4	21.6	0.1057
5	25.8	0.1296

TABLA N° 5

MUESTRAS	% de Absorción	Absorbancia	mg. Cu/lt. en 25 ml.	mg. Cu/lt. en 100 ml.	mg. Cu/lt. real-muestra
AGUA DE MAR	1.4	0.0061	0.24	0.060	---
A	4.6	0.0205	0.78	0.195	0.135
A'	4.8	0.0214	0.82	0.205	0.145
B	14.0	0.0655	2.49	0.623	0.563
B'	7.2	0.0325	1.24	0.310	0.250
C	5.6	0.0250	0.96	0.240	0.180
C'	4.6	0.0205	0.78	0.195	0.135
D	4.6	0.0205	0.78	0.195	0.135
D'	4.8	0.0214	0.82	0.205	0.145
E	4.2	0.0186	0.71	0.178	0.118
F	4.2	0.0186	0.71	0.178	0.118

CURVA ESTANDAR: ABSORBENCIA VS. P.P.M. CU

Fig. III $\theta = 2$ microns



CUARTA PRUEBA

TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO: 3 MESES

SOLUCIONES ESTANDARES DE COBRE ELECTROLITICO

p.p.m.	% de Absorción	Absorbancia
1	4.2	0.0186
2	8.4	0.0381
3	12.2	0.0565
4	15.7	0.0742
5	19.0	0.0915

TABLA N° 6

MUESTRAS	% de Absorción	Absorbancia	mg. Cu/lt. en 25 ml.	mg. Cu/lt. en 100 ml.	mg. Cu/lt. real-muestra
AGUA DE MAR	1.6	0.0070	0.36	0.090	---
A	3.0	0.0132	0.70	0.175	0.085
A'	3.6	0.0159	0.84	0.210	0.120
B	38.8	0.2132	11.20	2.800	2.710
B'	4.3	0.0191	1.01	0.253	0.163
C	3.0	0.0132	0.70	0.175	0.085
C'	3.0	0.0132	0.70	0.175	0.085
D	3.8	0.0168	0.86	0.215	0.140
D'	3.6	0.0159	0.84	0.210	0.120
E	2.4	0.0106	0.56	0.140	0.050
F	2.4	0.0106	0.56	0.140	0.050

QUINTA PRUEBA

TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO: 4 MESES

SOLUCIONES ESTANDARES DE COBRE ELECTROLITICO

p.p.m.	% de Absorción	Absorbancia
1	4.8	0.0214
2	8.8	0.0400
3	12.4	0.0575
4	16.6	0.0788
5	19.8	0.0958

TABLA N° 7

MUESTRAS	% de Absorción	Absorbancia	mg. Cu/lt. en 25 ml.	mg. Cu/lt en 100 ml.	mg. Cu/lt. Real-muestra
AGUA DE MAR	1.4	0.0061	0.30	0.075	---
A	3.0	0.0132	0.68	0.170	0.095
A'	3.0	0.0132	0.68	0.170	0.095
B	11.0	0.0506	2.62	0.655	0.580
B'	3.8	0.0168	0.86	0.215	0.140
C	2.4	0.0106	0.54	0.135	0.045
C'	2.2	0.0097	0.50	0.125	0.052
D	3.0	0.0132	0.68	0.170	0.095
D'	3.0	0.0132	0.68	0.170	0.095
E	2.0	0.0088	0.46	0.115	0.040
F	2.2	0.0097	0.50	0.125	0.052

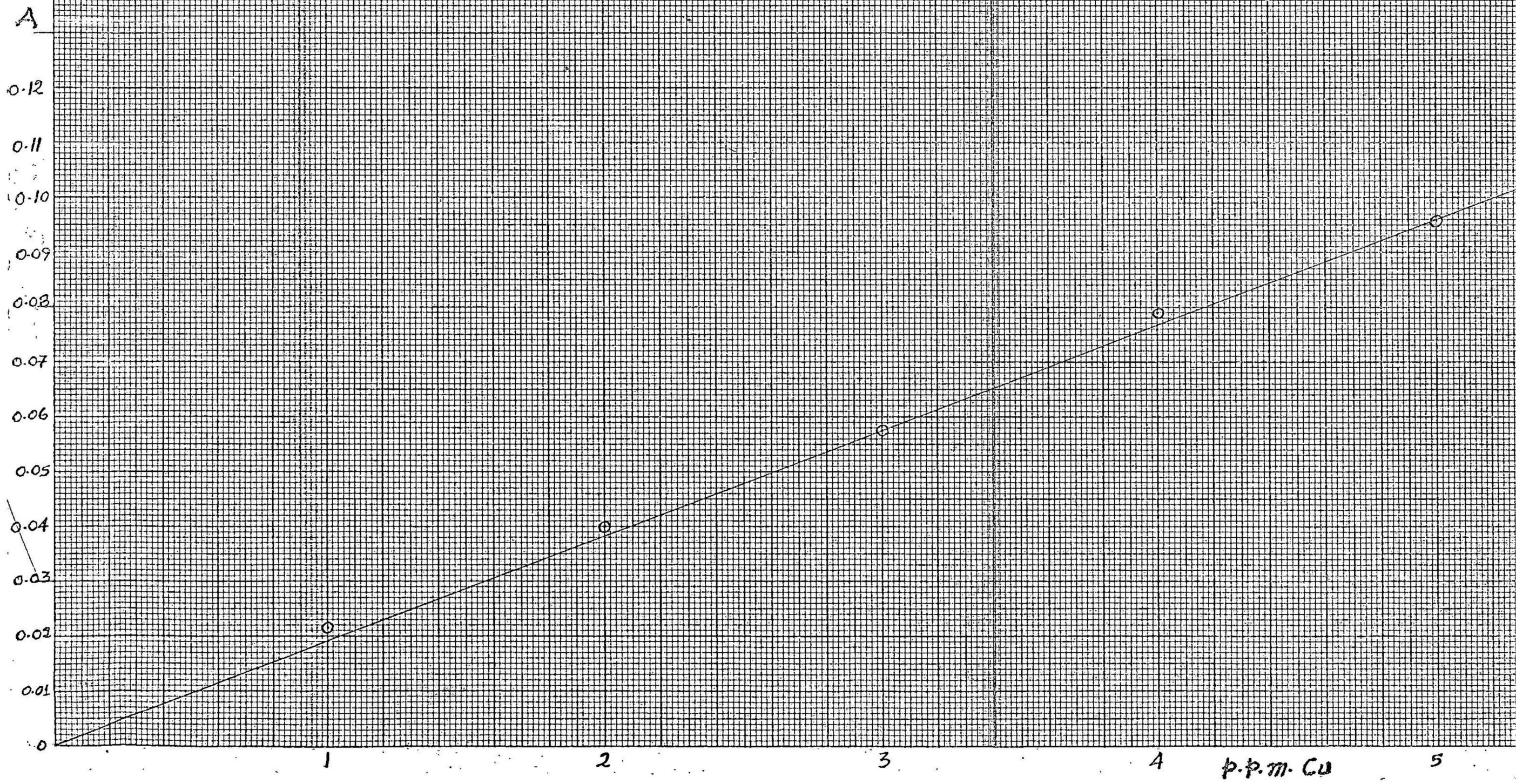
CURVA ESTANDAR : ABSORBANCIA VS. P.P.M. Cu.

Figura 1 - $t = 0, 1$ mes



CURVA ESTANDAR : ABSORBANCIA VS. P.P.M. CU

Fig. V $\theta = 4$ meses

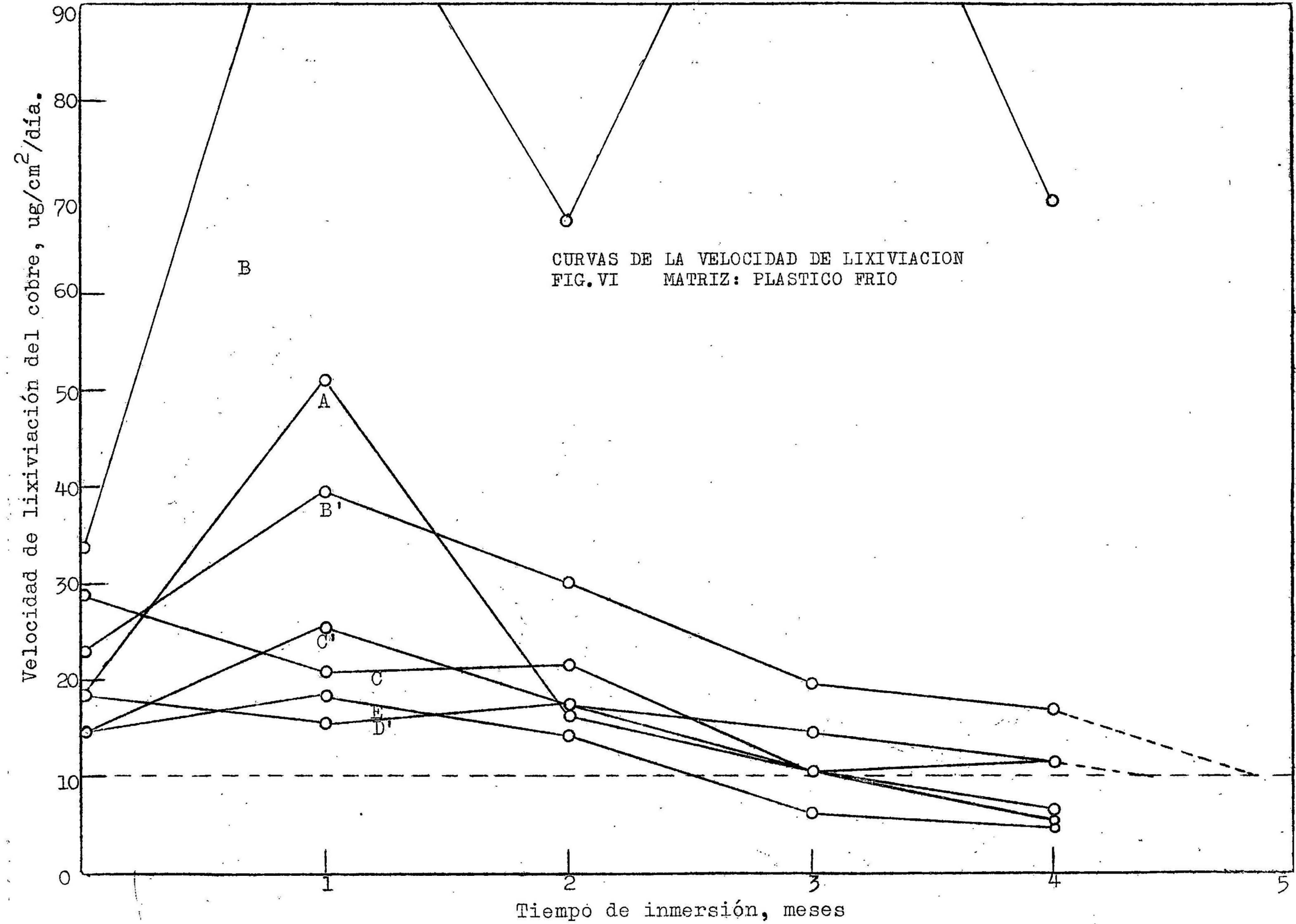


4.4.1. CALCULO DE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACION

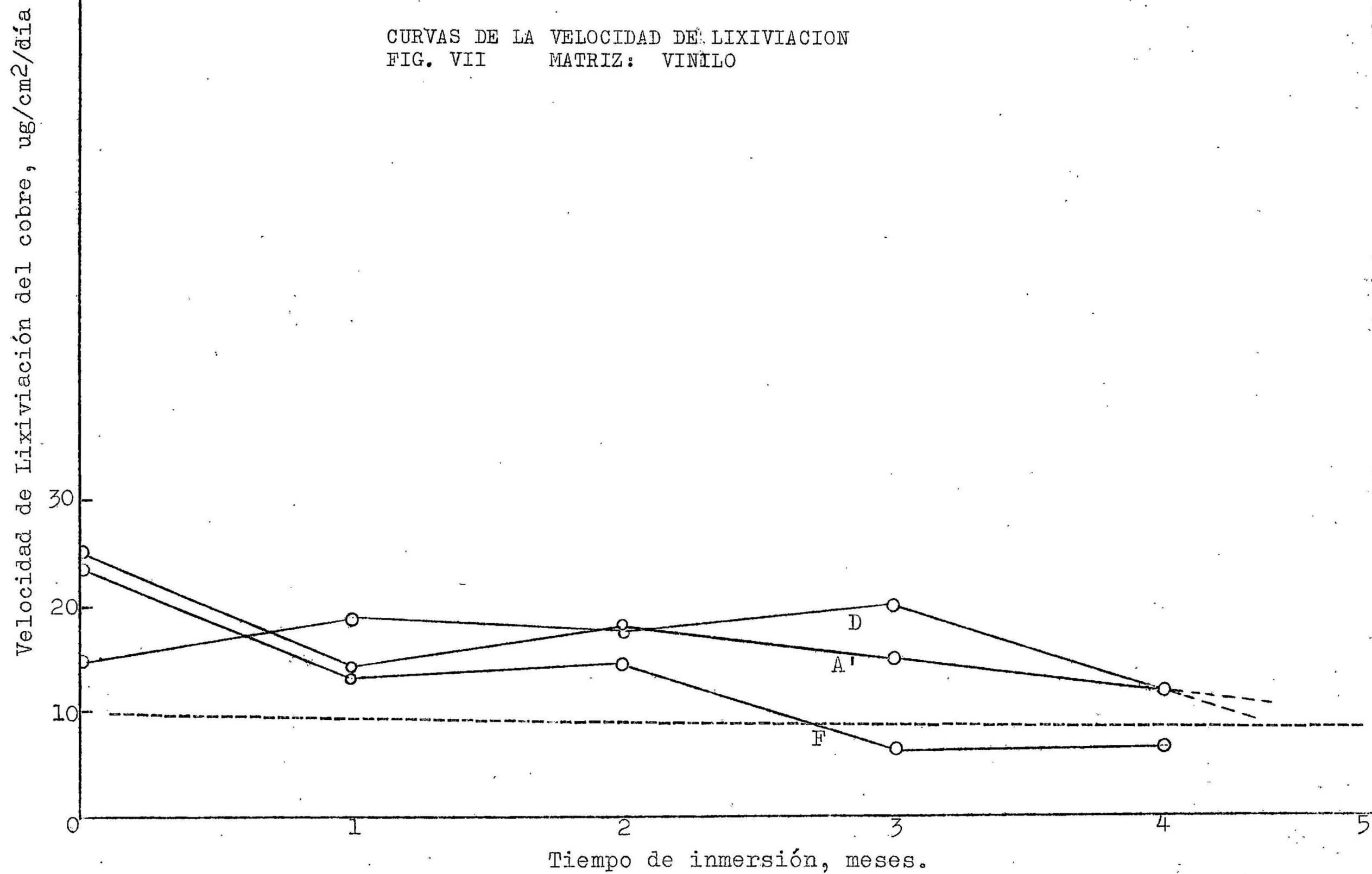
$\mu\text{g. Cu/cm}^2/\text{día}$

TABLA N° 8

<div>TIEMPO DE ENVEJECIMIENTO</div> <div>MUESTRAS</div>	0 mes	1 mes	2 meses	3 meses	4 meses
A	18.60	51.00	16.20	10.20	11.40
A'	24.60	13.80	17.40	14.40	11.40
B	33.96	142.20	67.56	325.20	69.60
B'	23.16	39.60	30.00	19.56	16.80
C	28.80	20.76	21.60	10.20	5.40
C'	14.40	25.56	17.20	10.20	6.24
D	14.40	18.36	17.20	19.56	11.40
D'	18.36	15.36	17.40	14.40	11.40
E	14.40	18.36	14.16	6.00	4.80
F	23.16	12.96	14.16	6.00	6.24



CURVAS DE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACION
FIG. VII MATRIZ: VINILO



4.4.2. Cálculos experimentales de los espesores de película.-

Para determinar los espesores de película de pintura se ha recurrido a dos métodos.

METODO I.- Se pintaron los paneles de vidrio con las pinturas a ensayarse, se dejó secar un día y luego se pesó, se sumergió en el mar durante dos meses, se condujo al laboratorio después de dos meses y se dejó secar durante 5 días a condiciones del laboratorio y se pesó. La diferencia entre el peso inicial y el peso final constante dió la pérdida de pintura.

El volumen de pintura perdida será:

$$V = \frac{\text{Pérdida de peso en grs.}}{\text{Densidad de la pintura (gr/cm}^3\text{)}}$$

Espesor de película para dos meses en mils.

$$E = \frac{V \text{ (cm}^3\text{)}}{\text{Area (A) cm}^2} \times \frac{1}{0.00254 \text{ (cm/mil)}}$$

METODO II.- De las curvas de lixiviación: Gráficos VI y VII. Se integran las curvas hasta que cruce en el efectivo nivel tóxico de 10 ug/cm²/día. Se obtiene el área del efectivo nivel tóxico. Luego se calcula el % de eficiencia de las pinturas:

$$\% \text{ de eficiencia} = \frac{\text{Area del nivel tóxico}}{\text{Area integrado}} \times 100$$

La determinación promedia de la cantidad de cobre liberado por cm^2 será: grs/cm^2 .

$$P_t = \frac{\text{Area integrado} \times 30}{\text{Tiempo de caída del tóxico}} \times 10^{-6}$$

Se entiende por tiempo de caída del tóxico, a aquel tiempo en que la curva está por debajo de $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{día}$.

El espesor de película mensual en mils será:

$$E = \frac{P_t}{v \cdot \rho} \times \frac{1}{0.00254}$$

Donde:

P_t = Promedio del cobre mensual: grs/cm^2 .

v = Fracción en volumen del Cu_2O .

ρ = Densidad del Cu_2O : grs/cm^3 .

Ejemplo: Muestra A.-

$$\text{Area integrado} = \int_0^{3.02} Y \, dx = 79.87 \dots \text{ gráfico VI.}$$

$$\text{Area del nivel tóxico} = 3.02 \times 10 = 30.20$$

$$\% \text{ de eficiencia} = 30.2/79.87 \times 100 = 37.81$$

Promedio del cobre mensual : grs/cm^2 .

$$\frac{79.87 \times 30}{3.02} \times 10^{-6} = 793.41 \times 10^{-6}$$

Espesor de película/mensual: en mils.

- 72 -

$$E = \frac{793.41 \times 10^{-6}}{17.50 \times 5.77} \times \frac{1}{0.00254} = 0.310$$

Espesor de película/anual: mils.

$$0.310 \times 12 = \underline{3.71 \text{ mils.}}$$

CALCULO EXPERIMENTAL DE LOS ESPESORES DE PELICULA

METODO I

TABLA N° 9

MUES TRAS	Peso de los paneles pintados	Peso de los paneles pin tados des - pués de 2 meses	Pérdida de peso en Grs. 2 meses	Volumen de película perdida en cm ³ : 2 meses	Espesor de película perdida en mil, 2 meses	Espesor de película necesario para 1 año: en mil
A	80.4636	80.1912	0.2724	0.163	0.429	2.57
A'	77.0195	76.9672	0.0523	0.033	0.087	0.52
B	79.8363	79.4085	0.4278	0.251	0.657	3.94
B'	78.7000	78.4591	0.2409	0.125	0.327	1.96
C	81.6115	81.5184	0.0931	0.054	0.141	0.84
C'	80.5920	80.0307	0.5613	0.374	0.980	5.88
D	77.9253	77.8698	0.0555	0.031	0.081	0.49
D'	80.8989	80.6677	0.2312	0.131	0.343	2.06
E	78.1815	77.9441	0.2374	0.137	0.360	2.16
F	77.0021	76.9054	0.0967	0.056	0.148	0.89

CALCULO EXPERIMENTAL DE LOS ESPESORES DE PELICULA

METODO II

$$\rho_{\text{Cu}_2\text{O}} = 5.77 \text{ gr/c.c.}$$

$$\rho_{\text{M. vinílica}} = 1.20 \text{ gr/c.c.}$$

$$\rho_{\text{M. plástico frío}} = 1.36 \text{ gr/c.c.}$$

$$\rho_{\text{Pigmento Inerte}} = 5.61 \text{ gr/c.c.}$$

TABLA N° 10

MUES TRAS	Area inte- grado	Area del nivel tóxico	% de Efi- ciencia	% del tóxico en volumen	Promedio del tóxico mensual gr/cm ² x 10 ⁻⁶	Espesor de película mensual: mil	Espesor de película anual: mil
A	79.87	30.20	37.81	17.5	793.41	0.310	3.71
A'	67.40	44.00	65.28	26.0	459.55	0.122	1.46
B	---	---	---	---	---	---	---
B'	118.77	48.00	40.41	43.1	742.31	0.118	1.42
C	61.07	30.60	50.11	21.9	598.73	0.187	2.24
C'	54.74	30.60	55.90	21.7	536.67	0.168	1.68
D	69.85	41.60	59.56	29.4	503.73	0.118	1.41
D'	65.77	44.00	66.90	20.0	448.43	0.154	1.84
E	38.30	25.00	65.27	29.9	459.60	0.103	1.24
F	36.87	25.00	67.81	29.8	442.44	0.101	1.21

CAPITULO V

D I S C U S I O N

Para la discusión del presente trabajo experimental se tomará en cuenta las dos clases de matrices:

A. MATRIZ SOLUBLE: plástico frío.

En esta clase de matriz soluble se han ensayado 7 pinturas anti-incrustantes pudiendo observarse los siguientes:

1. El estado-estacionario de la velocidad de lixiviación del cobre según el gráfico VI es alcanzado a los 3.5 meses de haberse sumergido las pinturas. Se puede fijar que a partir de los 3.5 meses de envejecimiento de los anti-incrustantes, la cantidad de tóxico liberado se mantendrá constante.

2. Los porcentajes de eficiencia de los anti-incrustantes no son semejantes debido a los pigmentos inertes que acompañan a las pinturas que le da una mejor performancia, mejorando la velocidad de lixiviación.

3. Los espesores de película para un año de duración; según el método I están entre 2.0 y 4.0 mil y de acuerdo al método II, los espesores fluctúan entre 1.2 y 3.7 mil. Esto es debido a que por el método II se toma un promedio de la pérdida de cobre en 4 meses y por el método I sólo se ha considerado 2 meses de envejecimiento.

B. MATRIZ INSOLUBLE: vinílica.

Con esta clase de matriz se han ensayado 3 pinturas anti-incrustantes, observándose:

1. El estado-estacionario, no se puede determinar con exactitud ya que podría estar en el mes y medio de envejecimiento, pero es más probable, que la velocidad de lixiviación del cobre en el estado-estacionario se produzca a partir del primer mes de inmersión, no cumpliéndose para la pintura F.

2. Los porcentajes de la eficiencia de estos tipos de pintura están por encima del 60%, pudiendo afirmarse que tienen mayor eficiencia que las pinturas de matriz: plástico frío.

3. Los espesores de película de pintura para un año de duración, tanto por el método I y II son: 1.0 y 1.5 mils respectivamente. Esta diferencia se debe a que los poros dejados por los tóxicos es cubierto por los eslimos, que hace que existan errores en las pesadas de los paneles.

CAPITULO VI

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las conclusiones y recomendaciones, se basarán solamente en las experiencias llevadas a cabo en el presente trabajo.

I. a) En las matrices solubles (plástico frío), la presencia de pigmentos no tóxicos modifica la velocidad de lixiviación, haciendo que la liberación sea alta, lo mismo sucede con las fracciones en volumen del tóxico. Se recomienda que se use Cu_2O como 64 % en peso y 12 % de ZnO en peso, en el pigmento.

La resistencia a las incrustaciones y su performance física durante la exposición en el mar, es independiente de la presencia del pigmento no tóxico.

b) En las matrices insolubles (vinílica) la presencia de Cu_2O en el pigmento debe estar por encima del 80 % en peso. Los pigmentos no tóxicos en la pintura no tiene efecto en la performance de las pinturas.

II. La liberación de iones de cobre de las pinturas de matriz soluble es mayor que los anti-incrustan -

tos de matriz insoluble, por lo que las incrustaciones serán prevenidas con mayor eficiencia por las pinturas anti-incrustantes de matriz soluble.

III. El estado-estacionario es alcanzado más rápido por los anti-incrustantes vinílicos, en cambio los de matriz soluble lo alcanzan después de varios meses: 3,5 meses.

IV. El anti-incrustante B debe descartarse usar en las embarcaciones ya que su velocidad de lixiviación no es controlado y su desgaste de película es rápido.

V. Los anti-incrustante C, C', E y F en sus formulaciones originales debe aumentarse los plastificantes para aumentar la velocidad de lixiviación del tóxico.

VI. Los espesores de película de anti-incrustantes que recomiendo a usarse en las embarcaciones durante un año son:

Plástico frío 5.0 mils.

Vinílica 2.5 mils.

CAPITULO VII

B I B L I O G R A F I A

- 1) Woods Hole Oceanographic Institution. "Marine Fouling and its Prevention". United States Naval Institute Annapolis, Maryland. Pág. 264-300, 1952.
- 2) National Association of Corrosion Engineers Western Region Conference. "Accelerated Tests for Marine Topside and Submerged Coatings", a Symposium: John R. Saroyan, Chairman. Ed. Norman E. Hammer, San Francisco. Pág. 77-81, October 5-7, 1966.
- 3) Navships 0901-919-0000, "Preservation of Ships Service". Chapter 9190, Pág. 8-14, 1965.
- 4) G. Butler, M.A. Phd & H.C.K. Ison. A.I.M. "Corrosión and its Prevention in Waters". New York Reinhold Publishing Corporation. Pág. 211-219, 1966.

- 5) Charles R. Martens. "Technology of Paints, Varnishes and Lacquers". Reinhold Book Corporation. Pág. 431-440, 1968.
- 6) Perkin - Elmer. "Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry", Pág. 10-20, 1966.
- 7) Cologer, C.P. and A. Freiburger. "A methodology for Evaluating Antifouling Paints". Naval Engineers Journal 79 N^o 1, 107-117, 1967.
- 8) Young G.H.G.W. Gerhardt and W.K. Schneider. "Antifouling Paints Test Procedures and General Observations". Ind. and Eng. Chem. 35, 432-436, 1943.
- 9) Alexander, A.L., J.B., Ballentine and M.O. Yeiter. "Antifouling Paints Role of Pigment Particle Size in the Performance of Toxic Paints". Ind. and Eng. Chem. 41, 1737-1741, 1949.
- 10) Young G.H., W.K. Schneider and G.W. Seagren. "Antifouling Paints. Effect of inert pigment on antifouling action". Ind. and Eng. Chem, 36, 1130-1132, 1944.



- 11) L.S. Birnbaum, E.A. Bukzin, J.R. Saroyan. "Control of Ship Fouling in U.S. Navy". Naval Engineers Journal, 79 N° 1, 77-85, 1967.
 - 12) Reed's Marine Equipment News and Marine Engineering Digest. "Antifouling Corrosion". Ed. 39 ST. Andrew's Hill, London E.C. 4. 11 N° 2, 6-13, 1967.
-